

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

氏 名 佐藤 慧

新潟大学大学院 自然科学研究科 博士後期課程

数理物質科学専攻

## 目次

1. 序論	3
2. 理論	6
2.1 散乱理論	
2.1.1 単成分系に対する散乱	
2.1.2 複数種類の原子から成る系の散乱	
2.2 Monte Carlo 法の理論	
2.2.1 Markov 過程	
2.2.2 カノニカルアンサンブル Monte Carlo – Metropolis の方法	
2.2.3 Metropolis Monte Carlo のアルゴリズム	
2.3 Reverse Monte Carlo modeling	
2.3.1 reverse Monte Carlo のアルゴリズム	
2.3.2 reverse Monte Carlo に課される計算条件	
3. 高温高压下液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ に対する微視的構造解析	32
3.1 X 線散乱実験および RMC modeling による 3 次元構造の構築	
3.2 void 構造を用いた構造解析	
3.3 液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ 混合系に対する構造解析	
3.3.1 構造因子と二体分布関数	
3.3.2 void 半径の分布	
3.3.3 void 構造モデルに基づくカルコゲンの構造変化	
4. Repulsive Restriction の開発	48
4.1 最近接原子間距離に起因する非物理的構造	
4.2 Repulsive Restriction	
4.2.1 Repulsive Restriction のアルゴリズム	
4.2.2 Repulsive Restriction に期待される効果	
4.2.3 Repulsive Restriction の近接原子の選択性	
4.3 計算対象	
4.3.1 Repulsive Restriction を課した Monte Carlo	

4.3.2	液体 Ar に対する RR-RMC modeling	
4.3.3	熔融 NaCl に対する RR-RMC modeling	
4.3.4	熔融 LiCl に対する RR-RMC modeling	
4.4	Repulsive Restriction により得られる 3 次元原子配置	
4.4.1	Repulsive Restriction を課した Monte Carlo	
4.4.2	液体 Ar に対する RR-RMC modeling	
4.4.3	熔融 NaCl に対する RR-RMC modeling	
4.4.4	熔融 LiCl に対する RR-RMC modeling	
5.	総括	69
	謝辞	72
	References	73

## 1. 序論

固体、液体、気体は物質の3態と呼ばれる。これらの状態の性質を、それをなす構成原子、すなわち微視的視点から説明することは古くから試みられてきた。気体状態については19世紀にすでに気体分子運動論により微視的観点からの説明がなされている。固体の中でも特に結晶は、その並進対称性に基づいた結晶理論が発展した。構造については、X線散乱データに現れるシャープな Bragg ピークの解析により微視的構造を明らかにすることが可能である[1]。

ところが液体、あるいは固体であってもアモルファス(非晶質)は、現代においても微視的構造を簡潔に説明できるモデルを有しない。これは、以下の二つが主な原因である。1. 液体や非晶質は結晶のような長距離にわたる秩序、すなわち並進対称性を持たないこと。2. 液体や非晶質は気体とは異なり、原子同士が近接するために互いの相互作用を無視することができないこと。液体あるいはアモルファスはなんらかの構造秩序性を持たないために、構造不規則系とも呼ばれる。

構造不規則系物質に対しても X 線・中性子散乱測定が広く行われているが、そこから得られる構造情報は十分に多くはない。構造不規則系の散乱スペクトルには、結晶に対する測定で見られるような Bragg ピークはなく、ブロードな振動を伴うハローパターンが観測される。これは、長距離秩序の欠如を裏付けるが、一方ある程度の短距離秩序、例えばある定まった原子間距離や配位数、が存在することを示唆する。短距離秩序に関わる情報は、微視的構造を同定するための貴重な情報である。しかしながら、散乱スペクトルから3次元構造モデルを構築することは多くの場合に困難であり、原子モデル構築手法の開発を待たなければならなかった[2]。

1988年、R. L. McGreevy と L. Pusztai は、実験値を参照して構造不規則系の3次元構造モデルを構築する手法である reverse Monte Carlo (RMC) modeling を提案した[3, 4]。RMC modeling は散乱実験から得られる構造因

子あるいはその Fourier 変換である二体分布関数を入力データとする。RMC modeling により、入力データを再現するような 3 次元構造が与えられる。そのため、RMC modeling により構築される構造は、原理的に実験値を再現するという特徴を持つ。また、ポテンシャル関数の仮定およびその計算を必要としないため、Monte Carlo シミュレーションと比較して計算コストに優れるといった特徴も持つ。散乱データを使用した RMC modeling により構築された 3 次元原子配置を用いることで、配位数分布や共有結合の幾何学的配置といった詳細な局所構造の考察が容易になった。

温度・圧力変化により半導体-金属転移を引き起こす液体カルコゲン [5] の微視的構造の研究は、構造不規則系の代表例として古くから密度変化 [6-8]、音速測定 [9]、電気伝導度や光学伝導度の測定 [10-12]、散乱実験による構造解析 [13, 14]、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の測定 [15] などの実験的見地あるいは分子動力学シミュレーションの実施による静的・動的構造解析 [16, 17] 等の理論的見地双方から行われてきた。転移機構解明を目的とした構造解析は、単一の散乱実験では不十分であるため、Se 原子や Te 原子からなる鎖あるいは環の幾何学配置の解析を可能とする RMC modeling は好ましい解析手法の一つと成りうる。本論文では、高圧液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対する X 線散乱実験および RMC modeling により求められた void 構造に基づく構造モデルを述べる。

また、RMC modeling により構築される 3 次元原子配置には問題がある場合があることは古くから知られている [18, 19]。得られる 3 次元原子配置には、物理的に存在し得ないほどに近接した原子対や、化学的に存在し得ない共有結合数を持つ原子が含まれる場合が多い。これらは非物理的な構造と呼ばれる。非物理的な構造が含まれるのは、原子間のポテンシャルを仮定していないことが主な原因である。RMC modeling の非物理的構造の排除を目的とした計算手法は、これまでにいくつか提案されている。しかしながら、最近接原子間距離に起因する非物理的構造の排

除に関する制限は未だ有効な手法が確立されていない。本論文では、RMC modeling から得られる 3 次元構造の信頼性向上を目的とした、非物理的構造の排除をするための新しい制限手法を提案する。

第 2 章では、散乱実験から得られる構造情報である構造因子あるいは二体分布関数、計算手法の基礎となる Monte Carlo シミュレーションの理論とそのアルゴリズム、Monte Carlo シミュレーションの改変から得られる RMC modeling のアルゴリズム、そして RMC modeling に課せられる種々の配置制限について述べる。第 3 章では温度・圧力変化に伴う半導体-金属転移を起こす液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対し行った X 線散乱実験および RMC modeling による構造解析について述べる。特に、鎖間相関の効果的な描写を目的とし void 構造に着目した解析の結果を述べる。第 4 章では多くの RMC modeling に課される制限である「最近接原子間距離」に起因する非物理的構造を排除するための新しい制限手法である Repulsive Restriction の詳細およびいくつかの適用例を述べる。

## 2. 理論

Reverse Monte Carlo モデリングの実行には、必ず構造情報を記述する実験データが必要となる(その理由は後述する)。例えば X 線・中性子散乱データ、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)データあるいは NMR スペクトルが構造情報を持つ実験値である。reverse Monte Carlo モデリングのために主に用いられるのは散乱データである。以下のサブセクションでは、散乱データの持つ物理的意味の解説を目的とした散乱理論の背景を述べる。

### 2.1 散乱理論

#### 2.1.1 単成分系に対する散乱

X 線あるいは中性子を原子に照射すると散乱が起こる。X 線は電子密度、中性子は原子核が主たる散乱体となる。2 つの原子が近接する場合、各々からの散乱波は互いに干渉する。2 原子間の距離に応じて散乱強度の角度分布が変化する。結晶構造を持つ系では特定の角度に Bragg 反射が起こる。液体・非晶質では原子周囲の短距離秩序を反映したハローパターンが観測される。

Fig. 2.1 に示したように、入射 X 線・中性子線が原点にある原子 O と  $\mathbf{r}$  の位置にある原子 M によって散乱されたとする。入射波長を  $\lambda$ 、散乱角を  $2\theta$ 、入射波および散乱波の単位ベクトルを  $\mathbf{u}_0$ 、 $\mathbf{u}$  とする。このとき入射波と散乱波の波数ベクトルは

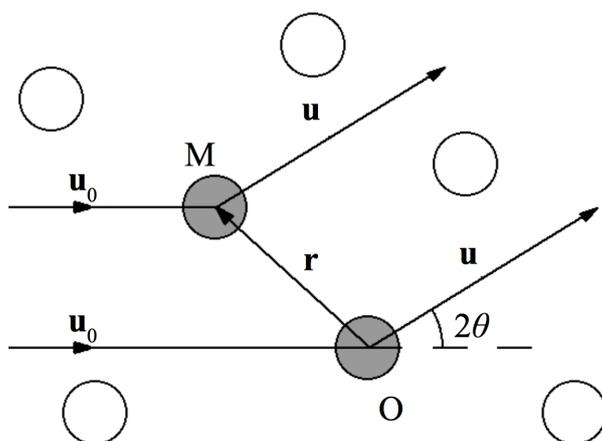


Fig. 2.1 散乱実験の概念図。

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{u}_0, \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{u} \quad (2.1)$$

と書ける。散乱が弾性的、すなわち散乱前後のエネルギーが変化しない場合、散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の大きさは以下のように表される。

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} |\mathbf{Q}| &= |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| \\ &= 2|\mathbf{k}| \sin \theta \\ &= \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.3)$$

すなわち散乱ベクトルの大きさは散乱角  $2\theta$  に依存する。以降、 $|\mathbf{Q}| = Q$  とする。

原子 O と M の散乱波の経路差  $\Delta L$  は

$$\Delta L = \mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{r} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} \quad (2.4)$$

であり、散乱角を  $2\theta$  とすると位相差  $\Delta\phi$  は、

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta L \\ &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} \\ &= (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \\ &= \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.5)$$

と表せる。散乱体の散乱長を  $b$  とすると、 $2\theta$  方向への散乱振幅  $A(\mathbf{Q})$  は

$$A(\mathbf{Q}) = b \{1 + \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})\} \quad (2.6)$$

に比例する。 $2\theta$  方向への散乱波強度は散乱振幅の二乗で表されるので、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |A(\mathbf{Q})|^2 \\ &= b^2 |1 + \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。観測対象となる系は散乱体すなわち原子が多数存在するため、各々の散乱波の足し合わせが観測される散乱波強度となる。これを  $I(\mathbf{Q})$  とかくと、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &= \left\langle \left| \sum_{i,j} b^2 \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle \\ &= |b^2|^2 \left\langle \left| \sum_{i,j} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

である。ここで、 $\langle \dots \rangle$  は全粒子に関する平均を表す。ここで  $\mathbf{r}_{ij}$  は散乱体  $i$  から散乱体  $j$  へのベクトルを示す。

構造因子  $S(\mathbf{Q})$  を、1 原子あたりの散乱強度と定義すると、

$$\begin{aligned}
S(\mathbf{Q}) &= \frac{I(\mathbf{Q})}{N|b|^2} \\
&= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{i,j,i \neq j} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \right\rangle \\
&= 1 + \int \rho g(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

と表せる。ここで、 $g(\mathbf{r})$ は二体分布関数で、ある散乱体から $\mathbf{r}$ の位置における他の散乱体が存在する確率を、平均数密度で規格化した量である。液体・非晶質のような無秩序系では、原子分布が等方的であると考えられ、二体分布関数は $r=|\mathbf{r}|$ に依存する。それに伴い、散乱強度は $Q=|\mathbf{Q}|$ に依存する。液体・非晶質等の構造不規則系では、原子配置が等方的であるために、 $\mathbf{r}$ の向きに関して平均化されたものが観測され、その場合構造因子は極座標を用いて以下のように表せる。

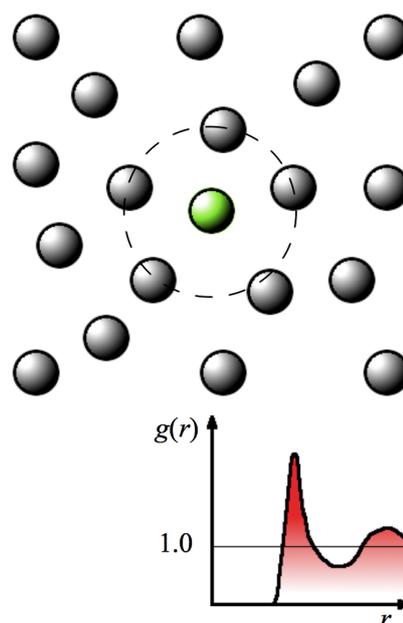
$$\begin{aligned}
S(Q) &= 1 + \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho g(r) \exp(iQr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \\
&= 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho \{g(r) - 1\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dr
\end{aligned} \tag{2.10}$$

ここで $\rho$ は系の数密度である。第3辺の第3項は零散乱と呼ばれ、実験上透過波と区別できず除外される。(2.10)式は構造因子 $S(Q)$ と二体分布関数 $g(r)$ がフーリエ変換によって結びつけている。逆に、 $g(r)$ は $S(Q)$ の逆フーリエ変換を用いて、

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 \{S(Q) - 1\} \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \tag{2.11}$$

により求められる。

$g(r)$ は原子の3次元分布を距離  $r$  に射影した分布関数である。Fig. 2. 2 は二体分布関数と原子分布の関係性を示した模式図である。原子に存在する電子雲により、過剰な近接に対する強い斥力が働く。そのため  $0 < r < r_1$  の領域で原子が存在せず、 $g(r) = 0$  である。ここで、 $r_1$  は二体分布関数の立ち上がる位置である。



**Fig. 2.2** 二体分布関数  $g(r)$  の意味。 $g(r)$  は平均数密度を 1 に規格化されている。

### 2. 1. 2 複数種類の原子から成る系の散乱

多成分系の場合、散乱体の散乱長  $b$  は原子種ごとに異なる。したがって、複数の元素で構成される試料からの散乱強度は以下のように表せる。

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &= \left\langle \left| \sum_i b_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right\rangle \\
 &= \left\langle \left| \sum_i \sum_j b_i b_j^* \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| \right\rangle \\
 &= \left\langle \left| \sum_i \sum_j b_i b_j^* \exp\{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \right| \right\rangle \\
 &= \left\langle \left| \sum_i \sum_j b_i b_j^* \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right| \right\rangle
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

ここで、 $b_i$ 、 $b_j$  は散乱体  $i$  と  $j$  の散乱長、 $\mathbf{r}_{ij}$  は散乱体  $i$  から散乱体  $j$  へのベクトルを表す。また、 $b_j^*$  は  $b_j$  の複素共役である。単成分系での議論と同

様に、多成分系の構造不規則系は原子分布が等方的であると考えられるため、散乱強度は  $Q = |\mathbf{Q}|$  に依存する。多成分系の散乱において、散乱強度  $I(Q)$  は、干渉性散乱による散乱強度  $I_{\text{coh}}(Q)$  と非干渉性散乱による散乱強度  $I_{\text{inc}}(Q)$  で構成される。すなわち、次式が成立する。

$$I(Q) = I_{\text{coh}}(Q) + I_{\text{inc}}(Q) \quad (2.13)$$

非干渉性散乱強度  $I_{\text{inc}}(Q)$  は構造情報を含んでいない。つまり、散乱角に依存せずに試料を構成する元素組成に依存する。非干渉性散乱の散乱強度は次式で表せる。

$$I_{\text{inc}}(Q) = N \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \quad (2.14)$$

ここで、 $\langle b^2 \rangle$  および  $\langle b \rangle^2$  はそれぞれ次式で定義される量である。

$$\langle b^2 \rangle = \sum_i c_i |b_i|^2 \quad (2.15)$$

$$\langle b \rangle^2 = \left| \sum_i c_i b_i \right|^2 \quad (2.16)$$

$N$  は散乱に寄与した原子数を、 $c_i$  は元素  $i$  のモル分率を表す。

散乱実験により測定される散乱強度  $I(Q)$  から、全構造因子  $S(Q)$  が次式の定義式によって得られる。

$$\begin{aligned}
S(Q) &= \frac{I_{\text{coh}}(Q)}{N\langle b \rangle^2} \\
&= \frac{I(Q)}{N} - \frac{(\langle b \rangle^2 - \langle b^2 \rangle)}{\langle b \rangle^2}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

全構造因子は、多種類の原子からなる部分構造因子の和である。部分構造因子の定義にはいくつかあるが、ここでは本研究の解析に用いた Faber-Ziman 型部分構造因子の定義について述べる。

Faber-Ziman 型部分構造因子は  $g_{ij}(r)$  のフーリエ変換で定義され、原子種同士の相関を表すために記述される。全構造因子  $S(Q)$  は、同種あるいは異種原子からの相関を示す部分構造因子  $S_{ij}(Q)$  の重み付きの和として表される。すなわち、

$$\begin{aligned}
S(Q) &= \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j b_i b_j S_{ij}(Q)}{\langle b \rangle^2} \\
&= \sum_i \sum_j W_{ij} S_{ij}(Q)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

$$W_{ij} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \tag{2.19}$$

である。ここで、 $i, j$  は原子種を、 $W_{ij}$  は原子種  $i$  と  $j$  に関する重み因子を表す。 $S_{ij}(Q)$  は Faber-Ziman 型部分構造因子と呼ばれ、原子種  $i$  と原子種  $j$  の相関を表す。

部分二体分布関数  $g_{ij}(r)$  は  $i$  原子周囲の距離  $r$  の位置に  $j$  原子を見出す確率を、原子種  $j$  の平均数密度で規格化した量である。

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi r^2 \rho} \int Q \{S_{ij}(r) - 1\} \sin Qr dQ \quad (2.20)$$

Faber-Ziman 型部分構造因子  $S_{ij}(Q)$  は部分二体分布関数の Fourier 変換により定義される。

$$S_{ij}(Q) - 1 = \int 4\pi r^2 \rho \{g_{ij}(r) - 1\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2.21)$$

と定義される。部分二体分布関数  $g_{ij}(r)$  は単成分系での二体分布関数  $g(r)$  と同様に、 $r \rightarrow \infty$  において 1 に収束する。

## 2.2 Monte Carlo 法の理論

Monte Carlo 法とは一般に、ある集合を特徴づけるパラメータを決める際に、その集合から乱数を使ってサンプルとなる集合要素を選び出し、そのサンプル集団においてパラメータの値を統計的に評価する手法をいう。粒子数、体積、温度一定の原子集団(カノニカルアンサンブル)の原子配置は、Monte Carlo 法により確率論に基づいて決定することができる。以下に、Monte Carlo 法により原子配置を得るための理論を述べる。

### 2.2.1 Markov 過程

時間とともに変化するある一連の確率過程を考えたとき、現時点の状態が一段階前の状態だけで確率的に決定され、それより過去の状態とは無関係である確率過程を Markov 過程という。

Markov 過程の性質は条件付き確率を用いて表される。時刻  $t_0$  で状態  $x_{k_0}$ 、時刻  $t_1$  で状態  $x_{k_1}$ 、…、時刻  $t_n$  で状態  $x_{k_n}$  にある同時確率(joint probability)を次式で定義する。

$$\begin{aligned}
& W(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_n, k_n) \\
& \equiv pr(X(0) = x_{k_0}, X(1) = x_{k_1}, \dots, X(n) = x_{k_n})
\end{aligned} \tag{2.22}$$

また、時刻  $t_0$  で状態  $x_{k_0}$ 、時刻  $t_1$  で状態  $x_{k_1}$ 、 $\dots$ 、時刻  $t_{n-1}$  で状態  $x_{k_{n-1}}$  にあつたとき、時刻  $t_n$  で状態  $x_{k_n}$  をとる条件付き確率(conditional probability)を次式でかく。

$$P(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_{n-1}, k_{n-1} | t_n, k_n) \tag{2.23}$$

条件付き確率の条件は、縦線より左側に示すことにする。上式の条件付き確率は、時刻  $t_{n-1}$  と  $t_n$  の同時確率を用いて次式で定義される。

$$\begin{aligned}
& P(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_{n-1}, k_{n-1} | t_n, k_n) \\
& = \frac{W(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_n, k_n)}{W(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_{n-1}, k_{n-1})}
\end{aligned} \tag{2.24}$$

この条件付き確率について

$$\begin{aligned}
& P(t_0, k_0; t_1, k_1; \dots; t_{n-1}, k_{n-1} | t_n, k_n) \\
& = P(t_{n-1}, k_{n-1} | t_n, k_n)
\end{aligned} \tag{2.25}$$

が成り立つのが Markov 過程である。すなわち直前以外の条件には依存しない。右辺の  $P(t_{n-1}, k_{n-1} | t_n, k_n)$  は遷移確率(transition probability)と呼ばれる。遷移確率が時刻  $n$  にも依存しないで

$$P_{jk} = pr \left\{ X(n-1) = x_j \mid X(n) = x_n \right\}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

とおける場合には、Markov 過程は定常(stationary)であるという。

2つの状態  $i$  と  $k$  があって  $P_{ij}^{(l)} > 0$  を満たす  $l(\geq 1)$  が存在するとき、状態  $k$  は状態  $i$  から到達可能であるという。また、状態の集合  $S$  を考えたとき、 $S$  のどの状態からも  $S$  に属しない状態へ遷移できない場合、すなわち状態  $i$  は  $S$  に属し、状態  $k$  は  $S$  に属さないとき、 $P_{ik} = 0$  ならば集合  $S$  は閉じているという。そして、すべての状態からなる集合以外に閉じた部分集合がないとき、この集合は既約であるという。以下、既約な Markov 過程を取り扱う。

Markov 過程のとり状態に関して、統計力学との関係で重要なのはそのエルゴード性である。Markov 過程の状態には確実に再帰できる状態と再帰不確実な状態の 2 種類が存在する。再帰確実な状態はさらに零状態(null state)、周期状態(periodic state)、およびエルゴード状態(ergodic state)の 3 種類に分類される。

状態  $j$  から出発した系が  $l$  回の遷移を経て状態  $j$  に戻る確率は  $P_{jj}^{(l)}$  と書く。この際  $l$  回以前に何度か再帰が起こっていてもよい。また、状態  $j$  から出発した系が  $l$  回の遷移を経て初めて状態  $j$  に戻る確率は  $f_{jj}^{(l)}$  と書くと、以下の関係が成り立つことが知られている。

$$f_j = \frac{u_j - 1}{u_j} \quad (2.27)$$

ここで、

$$u_j \equiv \sum_{l=0}^{\infty} P_{jj}^{(l)}, f_j \equiv \sum_{l=1}^{\infty} f_{jj}^{(l)} \quad (2.28)$$

である。Markov 過程の 2 つの状態である再帰確実な状態と再帰不確実な状態は、もし無限級数  $u_j$  が発散するならば、状態  $j$  について、

$$f_j = \sum_{l=1}^{\infty} f_{jj}^{(l)} = 1 \quad (\text{再帰確実な状態}) \quad (2.29)$$

が成り立つ。このとき、状態  $j$  は再帰確実な状態という。もし無限級数  $u_j$  が有限値に収束するならば、

$$f_j = \sum_{l=1}^{\infty} f_{jj}^{(l)} < 1 \quad (\text{再帰不確実な状態}) \quad (2.30)$$

このとき、状態  $j$  は再帰不確実な状態であるという。

状態  $j$  が再帰確実な状態の場合、 $l$  の平均を

$$\mu_j = \sum_{l=1}^{\infty} l f_{jj}^{(l)} \quad (2.31)$$

によって定義する。この  $\mu_j$  を、状態  $j$  の平均再帰時間(mean recurrence time)と呼ぶ。再帰確実な状態  $j$  は再帰時間によってさらに次のように分類される。

### 1. 零状態

平均再帰時間が無限大、すなわち  $\mu_j = \infty$ 。

### 2. 周期状態

$l = \tau, 2\tau, 3\tau, \dots$  (整数  $\tau > 1$ ) のとき  $f_{jj}^{(l)} > 0$ 、および  $l \neq \tau, 2\tau, 3\tau, \dots$  のとき

$f_{jj}^{(l)} = 0$ 。  $\tau$  は再帰の周期。

### 3. エルゴード状態

零状態、周期状態ではなく、平均再帰時間が有限。したがって、エルゴード状態への再帰は無限回起こる。

再帰確実な 2 つの状態  $j$  と  $k$  がともにエルゴード状態であるならば、一方から他方へ何度でも遷移でき、次の重要な定理が成り立つことが知られている。

既約な Markov 過程で、すべての状態がエルゴード状態に属するならば、

$$\lim_{l \rightarrow \infty} P_{jk}^{(l)} = w_k > 0 \quad (2.32)$$

となる極限分布  $\{w_k\}$  が全ての状態  $k$  に対して存在する。ただし、式内の不等号は既約な集合であるために保証される。  $w_k$  は状態  $k$  の平均再帰時間の逆数  $1/\mu_k$  に等しく、初期状態  $j$  によらない。また、極限分布  $\{w_k\}$  は

$$w_k = \sum_i w_i P_{ik} \quad (2.33)$$

を満足する。すなわち  $\{w_k\}$  は定常分布である。

(2. 33)式は、時刻の選び方に無関係に分布  $\{w_k\}$  に従うことを示している。

統計力学におけるカノニカルアンサンブルなど熱平衡状態を記述する統計集団に属するマイクロ状態は、この定理に基づいてサンプリングされる。

### 2. 2. 2 カノニカルアンサンブル Monte Carlo – Metropolis の方法

カノニカルアンサンブルの Monte Carlo 法では、時間とともに原子の配置が変化し、その確率は直前の原子配置にのみ依存する Markov 過程をなす。系に質量  $m$  の  $N$  個の粒子を含み、系の体積が  $V$ 、温度が  $T$  のカノニカルアンサンブルを構成するとき、ポテンシャルエネルギー  $U$  のマイクロ状態を体積要素  $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \equiv d\mathbf{r}^N$  内に見出す確率は、

$$\frac{1}{Q_N} \exp(-\beta U) d\mathbf{r}^N, \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2. 34)$$

で表される。ここで  $Q_N$  は配位積分と呼ばれ、

$$Q_N(V, T) = \int_V \cdots \int_V \exp(-\beta U) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2. 35)$$

である。  $k_B$  はボルツマン定数である。粒子の座標の関数であるある力学量  $A$  のカノニカル平均は、同種粒子の場合には以下の式で表される。

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{Q_N} \int A \exp(-\beta U) d\mathbf{r}^N \quad (2. 36)$$

(2.35)式の積分は、分子・分母ともに  $N$  個の粒子に関する  $3N$  次元の多重積分であり、その積分範囲は各粒子とも体積  $V$  にわたって実行される。この多重積分は、Monte Carlo 法により評価される。その際に、被積分因子  $\exp(-\beta U)$  は、粒子の配置によって値が非常に小さくなったり大きくなったりする起伏の激しい関数であることに注意すべきである。例えば、

$$\phi_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.37)$$

により表される希ガス液体の構成原子間に作用する分子間力をよく表現する Lennard-Jones ポテンシャルを例にとると、被積分因子は

$$\begin{aligned} \exp\{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\} &= \exp\left\{-\beta \sum_{i>j=1}^N \phi_{\text{LJ}}(r_{ij})\right\} \\ &= \prod_{i>j=1}^N \exp\{-\beta \phi_{\text{LJ}}(r_{ij})\} \end{aligned} \quad (2.38)$$

となる。ある粒子対 1 対でも、原子芯領域 ( $r < \sigma$ ) に入ると、ポテンシャルの値が大きくなり、 $\exp(-\beta \phi_{\text{LJ}}(r))$  は 0 に近い値をとる。また  $\phi_{\text{LJ}}(r)$  の極小値近辺の負の値をとる領域では、低温において 1 よりはるかに大きくなることもある。分子間力は一般に引力と強い斥力とから成るので、各粒子座標を系の容積  $V$  内に一様に振らせる Monte Carlo 法を応用した場合、原子芯領域まで近接した原子対の配置を避けられないために効率が非常に悪く、積分の評価は不可能に近い。この困難を避けるために考案されたのが、Metropolis の方法[20]である。

Metropolis の方法では、Markov の鎖を生成する。鎖を構成する各状態は  $3N$  個の粒子座標の 1 組  $\mathbf{r}^N$  で指定されるマイクロ状態である。任意の 2 つの状態は互いに到達可能であり、どの状態の平均再帰時間も  $\infty$  となることはない。また、周期的でないと考えてよい。したがって、このマイクロ状態の集合はエルゴード状態で構成されている。

$k$  番目の状態のエルゴード状態の定常分布を  $w_k$  として、カノニカルアンサンブルに属する状態の定常分布は、

$$w_k = \frac{1}{Q_N} \exp(-\beta U_k) \quad (2.39)$$

で与えられる。ただし、ここで  $U(\mathbf{r}_k^N) = U_k$  とおいた。これを(2.33)式に代入すれば、

$$\exp(-\beta U_k) = \sum_i \exp(-\beta U_i) P_{ik} \quad (2.40)$$

を得る。この式を満足する遷移確率  $P_{ik}$  が求まれば、この遷移確率によって生成される各状態は極限分布としてカノニカルアンサンブルを形成することが期待される。 $P_{ik}$  は以下の手順で求められる。

(2.40)式を

$$\exp(-\beta U_k) = \exp(-\beta U_k) P_{kk} + \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \quad (2.41)$$

と書き換え、左辺に

$$\begin{aligned}
1 &= \sum_i P_{ki} \\
&= P_{kk} + \sum_{i \neq k} P_{ki}
\end{aligned} \tag{2.42}$$

を掛けると

$$\begin{aligned}
\exp(-\beta U_k) P_{kk} + \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_k) P_{ki} &= \exp(-\beta U_k) P_{kk} + \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \\
\sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_k) P_{ki} &= \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

を得る。遷移確率がこの式を満足するには、各項ごとに

$$\exp(-\beta U_k) P_{ki} = \exp(-\beta U_i) P_{ik} \tag{2.44}$$

が成り立てばよい。あるいは変形して、

$$\begin{aligned}
\frac{P_{ik}}{P_{ki}} &= \frac{\exp(-\beta U_k)}{\exp(-\beta U_i)} \\
&= \exp\{-\beta(U_k - U_i)\}
\end{aligned} \tag{2.45}$$

$$P_{ii} = 1 - \sum_{k \neq i} P_{ik} \tag{2.46}$$

としてもよい。(2.45)式で表される関係を、詳細釣り合いの原理という。この関係式は、状態  $i$  から状態  $k$  への遷移が起こる確率と、状態  $k$  から状態  $i$  への遷移が起こる頻度とが等しいことを示す。この原理を満たすようにマイクロ状態をサンプリングすれば、熱平衡状態の実現が保証される。

サンプリングは以下のように行われる。(2.45)式は、

$$P_{ik} : P_{ki} = 1 : \exp\{-\beta(U_i - U_k)\}, \quad U_k < U_i \text{ のとき} \quad (2.47)$$

$$P_{ik} : P_{ki} = \exp\{-\beta(U_k - U_i)\} : 1, \quad U_k > U_i \text{ のとき} \quad (2.48)$$

と表せるので、状態  $i$  と  $k$  のマイクロ状態について、 $U_k < U_i$  ならば確率 1 で系を状態  $i$  から状態  $k$  へ遷移させる。 $U_k > U_i$  ならば、確率  $\exp\{-\beta(U_k - U_i)\}$  で状態  $i$  から状態  $k$  へ遷移させる。

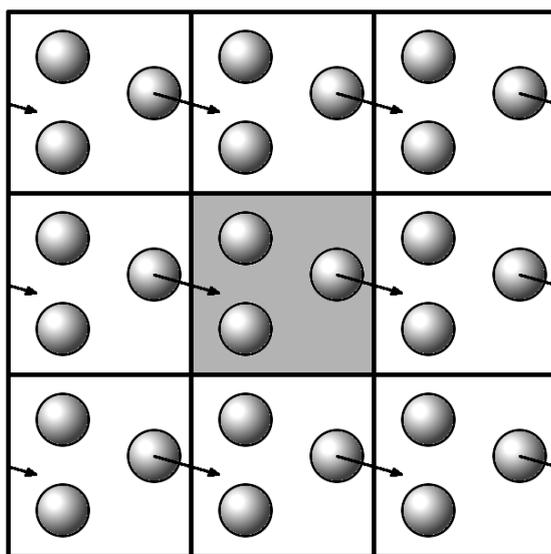
### 2.2.3 Metropolis Monte Carlo のアルゴリズム

Metropolis の方法を採用した Monte Carlo アルゴリズムは、一般に以下のように表すことができる。

1. 系の初期状態を決定する。シミュレーションセルの形状は通常立方体を選択される。温度  $T$  の系の総粒子数を  $N$  としたときのセルの体積  $V = L^3$  は、数密度  $\rho = N/V$  から決定される。ただし、 $L$  は立方体シミュレーションセルの 1 辺の長さである。シミュレーションセルには多くの場合に周期境界条件が課される。Fig. 2.3 に示すように、シミュレーションセルは自身のコピーセルに周囲を囲まれる。セルの一方の境界は、他方の境界と接続される。周期境界条件の付加により、セル境界付近とセル中心部の原子の挙動が異なる表面効果を排除することができる。初期原子配置は通常結晶配置あるいは乱雑構造が選択される。初期原子配置を”古い原子配置”とする。古い原子配置と原子間ポテンシャルから、全原子のトータルポテンシャルエネルギー  $U_o$  を算出する。サブスクリプトの  $o$  は、旧配置であることを示す。

2. ランダムに原子を1つ選択し、その原子をわずかに移動させる。得られた原子配置を”新しい原子配置”とする。新しい原子配置と原子間ポテンシャルから、全原子のトータルポテンシャルエネルギー $U_n$ を算出する。サブスクリプトの $n$ は、新配置であることを示す。
3.  $U_n < U_o$ であるならば、新しい原子配置をアクセプトする。アクセプトされた新しい原子配置は古い原子配置となる。 $U_n > U_o$ であるならば、 $\exp\{-\beta(U_n - U_o)\}$ の確率で新しい原子配置をアクセプトする。
4. 再びステップ2を行う。十分な試行回数のおち、トータルポテンシャルエネルギーが収束したとき、得られるミクロ状態は熱平衡に達したカノニカルアンサンブルを構成する。

ステップ3の新しい原子配置の採用法により、系はパラメータ $N, V, T$ に対応した最低エネルギー状態に向かって変化する。その際、系のトータルポテンシャルエネルギーが低くなる場合は常に採用されるが、そうでなければボルツマン因子に比例する割合でのみの採用となる。上述のアルゴリズムのフローチャートは、Fig. 2.4のようにまとめられる。



**Fig. 2.3** 周期境界条件の概念図。影付きのセルはシミュレーションセル、他のセルはシミュレーションセルのコピーを示す。

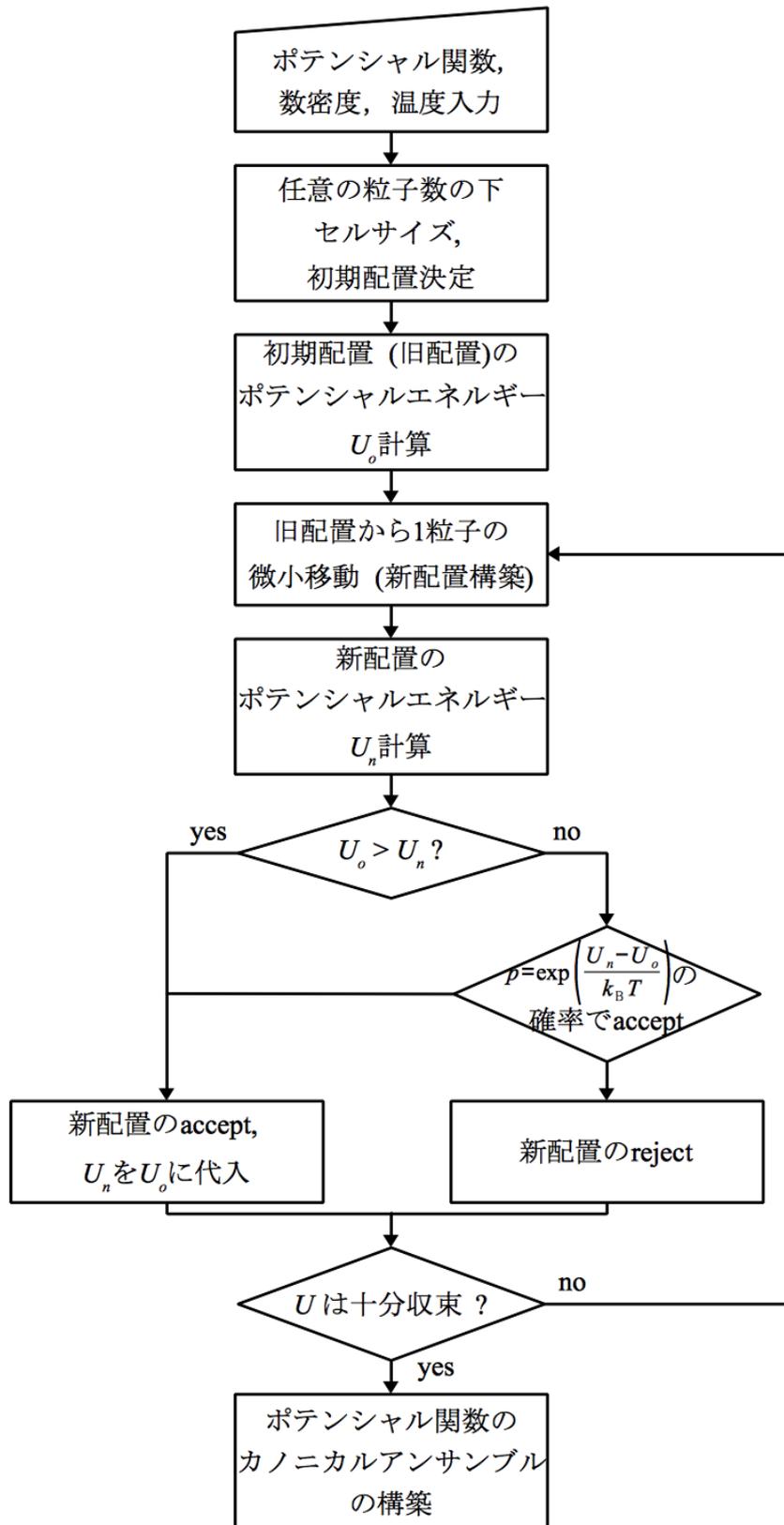


Fig. 2. 4 Metropolis Monte Carlo シミュレーションのアルゴリズム。

## 2. 3 Reverse Monte Carlo modeling

液体・非晶質などの構造不規則系の散乱データの解析を目的とした一般的な手法は 1988 年以前に存在しなかった。散乱データから得られる情報量は通常少なく、最近接原子間距離あるいはその配位数程度であった。原子分布の 3 次元配置を用いた解析法は、前節で解説した Monte Carlo 法あるいは分子動力学法などのシミュレーションにより行われてきた。シミュレーションにより得られる 3 次元構造は、仮定される原子間ポテンシャルに依存する。そのため、あらゆる実験値を再現できるようなポテンシャルの導入が必要である。しかし多くの場合で得られる結果は定性的な一致である。また、要求される計算機資源は高価であることが多い。Reverse Monte Carlo (RMC) modeling はこれらの問題を克服できる手法である。

RMC modeling は 1988 年、R L McGreevy と L Pusztai により開発された手法である。RMC 法では散乱実験から得られた構造情報を持つデータが使用され、3 次元構造が生成される。そのため、実験データの解析手法の幅が飛躍的に広がった。この手法で得られる原子配置は原理的に実験データと定量的な一致を示す。RMC modeling のメリットのひとつとして、多くの原子間ポテンシャル計算よりもコストを要求しないことが挙げられる。

### 2. 3. 1 reverse Monte Carlo のアルゴリズム

RMC 法は前節で説明した Metropolis Monte Carlo の変形である。すなわち最小化するの系の全ポテンシャルエネルギーではなく、構造因子の実験値と計算値の誤差である。以下に RMC 法の計算アルゴリズムを示す。

1. 構造情報を持つデータを入力する。多くの場合選択されるのは、散乱実験によって得られた構造因子  $S^{\text{exp}}(\mathbf{Q})$  である。実験値のデータ範囲

から、構築される 3 次元構造の規模および分解能が決定される。そのため、解析したい領域のデータが含まれるように実験値が選ばなければならない。

2. 系の初期状態を決定する。数密度  $\rho$  から決定された体積  $V$  の立方体セルに、 $N$  個の原子を配置する。通常、シミュレーションセルには周期境界条件が課される。初期原子配置を”古い原子配置”とする。古い原子配置から、二体分布関数  $g_o^{\text{cal}}(r)$ 、そのフーリエ変換である構造因子  $S_o^{\text{cal}}(Q)$  および実験値との誤差  $\chi_o$  を算出する。 $\chi_o$  は次式で定義される。

$$\chi_o = \sum_{i=1}^{m_Q} \{S_o^{\text{cal}}(Q_i) - S^{\text{exp}}(Q_i)\}^2 \quad (2.49)$$

3. ランダムに原子を 1 つ選択し、その原子をわずかに移動させる。得られた原子配置を”新しい原子配置”とする。新しい原子配置からステップ 2 と同様に、二体分布関数  $g_n^{\text{cal}}(r)$ 、構造因子  $S_n^{\text{cal}}(Q)$  および実験値との誤差  $\chi_n$  すなわち

$$\chi_n = \sum_{i=1}^{m_Q} \{S_n^{\text{cal}}(Q_i) - S^{\text{exp}}(Q_i)\}^2 \quad (2.50)$$

を算出する。

4.  $\chi_n < \chi_o$  であるならば、新しい原子配置をアクセプトする。アクセプ

トされた新しい原子配置は古い原子配置となる。 $\chi_n > \chi_o$ であるならば、 $\exp\{-(U_n - U_o)/C\}$ の確率で新しい原子配置をアクセプトする。

ただし、 $C$ は実験値との誤差が大きくなる際の棄却率を決定する任意のパラメータである。

5. 再びステップ3を行う。十分な試行回数のおち、実験値と計算値の誤差が小さい値で収束したとき、得られるミクロ状態は実験値を再現する原子配置の一つを構成する。

ステップ4のパラメータ  $C$  は、通常計算の進展に伴い徐々に値を小さくしていく。これは、得られる原子配置が特定の構造に偏らないようにするためである。RMC modelingのアルゴリズムのフローチャートをFig. 2.5に示す[21, 22, 23]。

### 2.3.2 reverse Monte Carlo に課される計算条件

前説のアルゴリズムにより、実験値を再現する3次元構造を得ることができる。しかしながら、系の計算条件としてポテンシャルエネルギーを課さないために、非常に不安定な原子配置を多分に含む場合がある。例えば通常考えられる原子サイズよりも原子間距離が小さくなる場合や、共有結合からなる系において孤立原子あるいは多数の共有結合をもつ原子が出現する場合がある。一般に、通常アルゴリズムにより得られる原子配置は、実験値を再現する配置のなかで配置エントロピーが最大化された構造となる。そのため、多くの場合でRMC modelingには計算条件が課され、サンプルについて合理的であると考えられる構造を構築させる。以下に、これまでに提案され利用されているRMCの計算条件のいくつかを述べる。

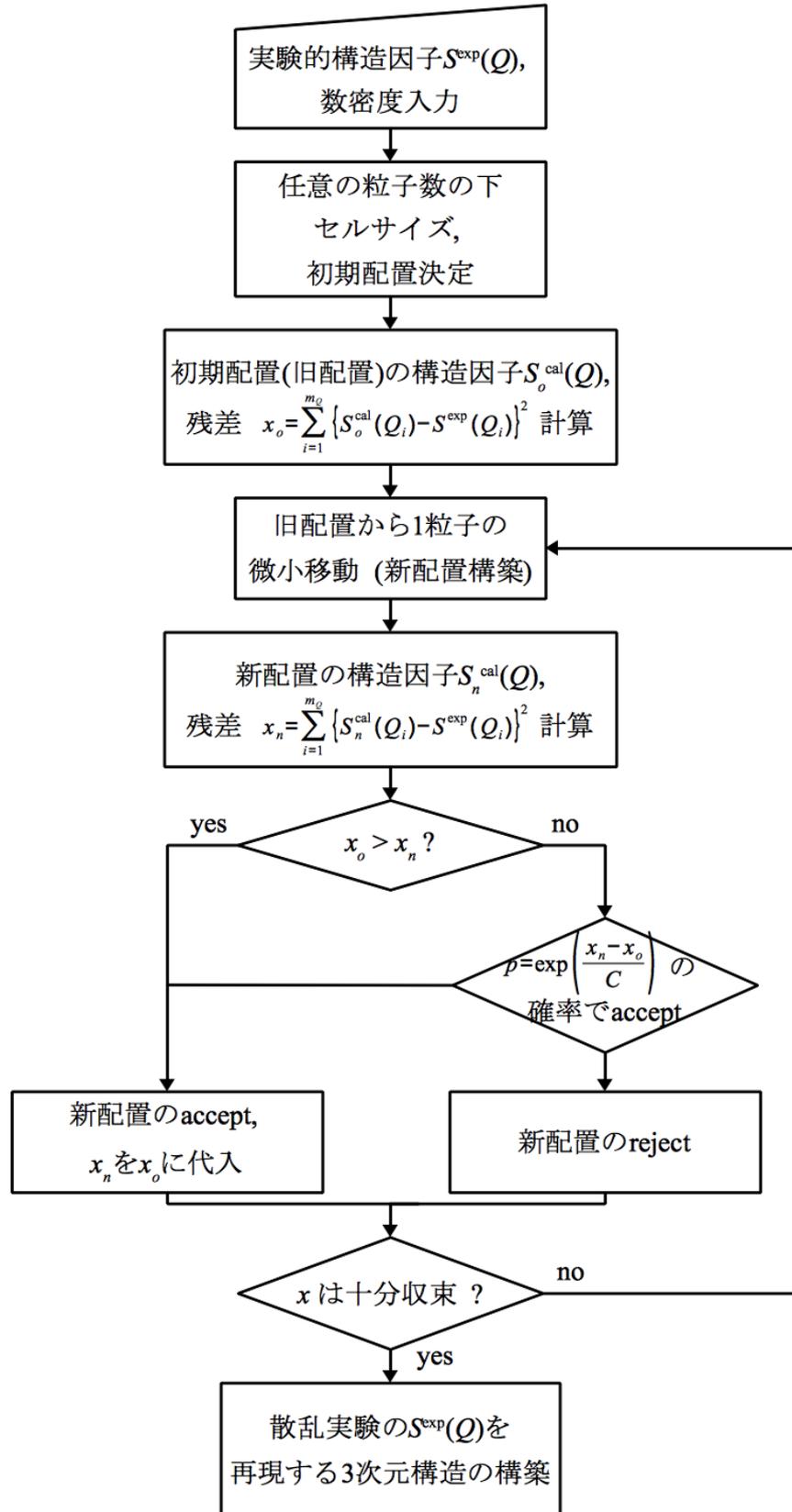


Fig. 2.5 reverse Monte Carlo modeling のアルゴリズム。

## 最近接原子間距離

RMC modeling において最も用いられることが多く、特別な理由のない限り課される計算条件が最近接原子間距離である。これは、原子のコア領域の電子間反発を考慮に入れたものである。新しい原子配置の中に最近接原子間距離  $r_{\text{cut}}$  よりも近接する原子対が存在する場合、その原子配置を棄却する。言い換えると、 $r_{\text{cut}}$  を境界とする剛体球ポテンシャルを付加する。 $r_{\text{cut}}$  の値は、二体分布関数の第1ピークの立ち上がり位置やイオン間距離の文献値などから決定される。

## 配位数分布に対する制限

分子は共有結合をもち、結合エネルギーの安定性のために各成分原子の配位数は大きく異なることはない。しかしながら RMC modeling では、ポテンシャルエネルギーの計算を含まないために、予想よりも大きく異なる共有結合数を持つ原子の存在を許容する。これは配位数分布のブロード化として現れる。ある原子種周囲の共有結合環境が明らかな場合、配位数分布の狭小化を目的とした配位数分布に対する制限を課すことがある。分布幅の程度は他の実験およびシミュレーション等から決定されるべきである。言い換えると、根拠なき配位数分布制限は、恣意的な3次元構造構築に直結するために注意が必要である。

## INVERT

散乱実験から得られるスペクトルは、各原子対からの寄与の平均からなる情報である。すなわち、二体分布関数の第一ピーク位置から得られる情報は平均結合距離であるし、第一ピークの積分値から得られる情報は平均配位数である。散乱スペクトルに fitting された RMC modeling の3次元配置は、各原子対からの寄与の平均を、最大化された配置エントロピーの下で構築される。その結果、各原子の周囲環境、例えば配位数や

最近接原子間距離、が大きく異なる原子配置が構築される。

M. J. Cliffe らは 2010 年、各原子の周囲環境の均一化を目的とし、新しい制限手法である INVERT (Invariant environment refinement technique) を提案した[24]。INVERT は共有結合を持つ分子の形成において有効な手法とされ、fullerene や a-Si の構造における構造あるいは結合欠陥を大幅に減少させることに成功している。

O. Gereben と L. Pusztai は INVERT 法を基礎とする Local invariance 法を提案した[25]。これにより、要求される計算コストの大幅な削減と原子周囲環境の均一化の両立を実現した。

## 原子間ポテンシャルの付加

分子形状を確実に保持するための方法は、共有結合をポテンシャルモデルで描写することである。現在利用できる古典論的ポテンシャルモデル関数は多数公開されている。

RMC modeling にポテンシャルモデルを利用する試みは近年になり行われてきている[26]。これは、利用可能な計算機の能力が向上してきていることが要因の一つとして挙げられる。O. Gereben らは RMC modeling とポテンシャル関数を組み合わせ 3 次元構造を構築するプログラムである RMC\_POT を開発した[27]。RMC\_POT プログラムの公開により、ポテンシャルモデルを利用したより合理的な構造を示す 3 次元構造の構築が可能となった。さらに、密度汎関数理論に基づく電子状態計算から算出される力を平衡化させる操作と RMC modeling を組み合わせた新しい手法の開発も試みられている[28]。

RMC modeling に上述の制限を課すことにより、非物理的な構造の回避、分子構造の形成を実現することができる場合がある。しかしながら、配置制限の選択には十分な検討を要する。それは、以下の理由によるものである。

1. 過剰な制限は恣意的な構造、すなわち研究者の望む構造を生み出す。そのため、配置制限は実験的あるいは理論的な裏付けがあるべきである。
2. 配置制限により計算負荷は加算的に増加する。特に、INVERT と原子間ポテンシャルモデルの付加は膨大な計算コストを要求する。そのため、中長距離にわたる構造解析を目的とした配置制限付加 RMC modeling の場合、計算資源を十分に確保しなければならない。
3. 最近接原子間距離の設定に起因する非物理的構造が生じる場合がある。特に多成分系において、散乱スペクトルへの寄与が小さい原子対の部分二体分布関数にこのような構造が生じる傾向がある。

### 3. 高温高圧下液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ に対する微視的構造解析

Se、Te はともに 16 族に属する元素であり、結晶状態では 2 配位共有結合の螺旋鎖を形成する。Se は常圧下において  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  で融解する。融点直上の液体 Se は半導体に相当する電気伝導度を示す。温度・圧力の上昇に伴い液体 Se の電気伝導度は 5 桁も上昇し、所謂 poor metal と呼ばれる一群の電気伝導度と同程度となる。これは液体 Se の半導体-金属転移と呼ばれている。一方で半導体-金属転移領域では系の体積が収縮する傾向が観測されており、金属化に伴う構造変化が示唆されている。

液体 Se の半導体-金属転移領域は  $1000\text{ bar}$  以上の高圧、 $1200\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  という過酷な条件下で現れるために、構造解析を目的とする散乱実験の実施は容易ではない。そのため、構造解析の対象は純粋 Se ではなく、Se-Te 混合系とした。Se に Te を添加することにより、半導体-金属転移温度が減少することが知られている。本研究で用いられた  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の組成では、転移温度が  $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  程度までに抑制される。

本研究では液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の微視的構造変化を、X 線散乱実験および RMC modeling、構築された 3 次元構造に対する void 構造を利用した解析を実施し、解明を試みた。

#### 3.1 X 線散乱実験および RMC modeling による 3 次元構造の構築

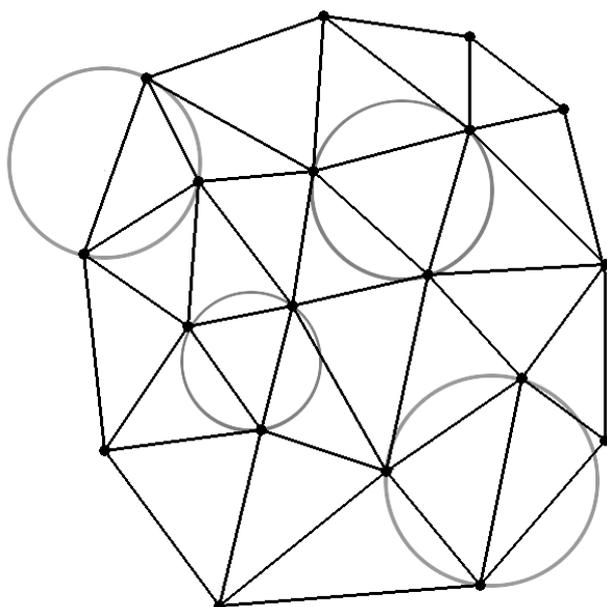
液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対するエネルギー分散 X 線散乱測定は、SPRING-8 に設置されている白色 X 線散乱装置 BL28B2 により実施された。導入される白色 X 線はサンプルでの散乱後、Ge-SSD にて測定された。高圧容器[29]には 7 つの散乱用 Be 窓が設置されており、その散乱角  $2\theta$  は  $4^{\circ}$ ,  $7^{\circ}$ ,  $11.5^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $33^{\circ}$  である。この散乱角によりカバーできる逆空間領域はおおよそ  $1\sim 25\text{ \AA}^{-1}$  であった。高圧容器内に単結晶サファイアセル[30]が使用され、セル由来の Laue ピーク出現を避けられるように設計されている。測定圧力は  $10\text{ bar}$ ,  $200\text{ bar}$ ,  $1600\text{ bar}$  であり、各々の圧力に対して  $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度領域で測定された。

液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の 3 次元構造モデル構築を目的として、RMC modeling を実施した。8000 粒子の粒子数に対する立方体セルのサイズはおよそ 60 ~ 70 Å であった。最近接原子間距離は Se-Se、Te-Te、Se-Te すべて 2.0 Å に設定した。尚、他の制限は課さずに RMC modeling が行われた。

### 3.2 void 構造を用いた構造解析

RMC modeling により得られる 3 次元配置の特徴を、二体分布関数のような 1 次元的データのみから描写することは必ずしも容易なことではない。本論文では、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の螺旋鎖からの構造転移描写モデルの描写を目的として、void 構造を用いた解析を実施した[31, 32]。void とは原子間の空隙を意味し、後述する手順により一義的に決定される。近年 K. Maruyama らは、カルコゲン化合物や膨張液体水銀の有力な微視的構造解析手法として void を利用した解析法を用いている[33, 34, 35]。

void の定義は Delaunay 分割を利用して行われる。3 次元空間の場合、多面体は四面体を最小単位として分割が可能である。3 次元空間に多数の母点が存在する場合、それらの母点を頂点とする多数の多面体が形成される。これらの多面体を、自身の外接球内に他の母点を含まないような



**Fig. 3.1** 2次元平面の複数の母点に対する Delaunay 分割の実行結果。図示したいずれの外接円内にも他の母点が含まれないことに注意。

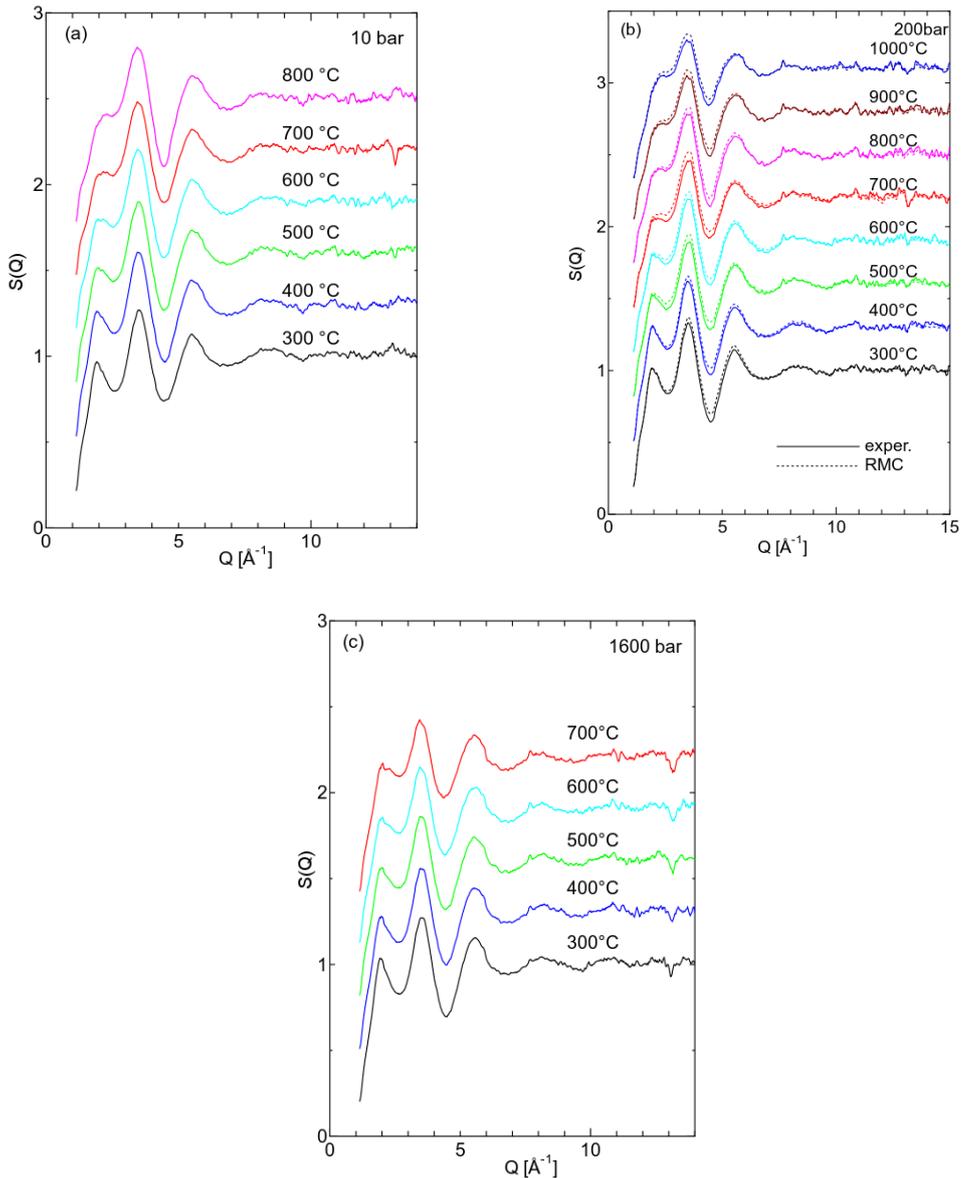
四面体群に分割することを3次元における Delaunay 分割と呼ぶ。Delaunay 分割の方法は、分割する多面体に正方形等の特別な図形が含まれない限り一義的に決定される。分割された四面体の外接球は内部に他の母点を含まないため、母点群内に存在する空隙、すなわち void と呼ぶことにする。平面に存在する母点に対する Delaunay 分割の例を Fig. 3. 1 に示す。図示した三角形外接円 (void) 内に他の母点が含まれていないことが注目すべき点である。

本論文では、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  内の鎖内・鎖間相関の変化の描写を目的として、void 構造に基づく解析を行った。そのために、得られる原子の3次元座標を母点とし、Delaunay 分割を実行した。この際、Delaunay 分割計算コードとして Qhull を使用した。3次元空間の母点に疎密があれば、void 半径の分布は幅広くなる。一方で母点の分布が一様であればその分布幅は狭くなる。したがって、void に着目することにより、二体分布関数から得ることが困難である原子分布の揺らぎを明らかにできることが期待される。

### 3.3 液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ 混合系に対する構造解析

#### 3.3.1 構造因子と二体分布関数

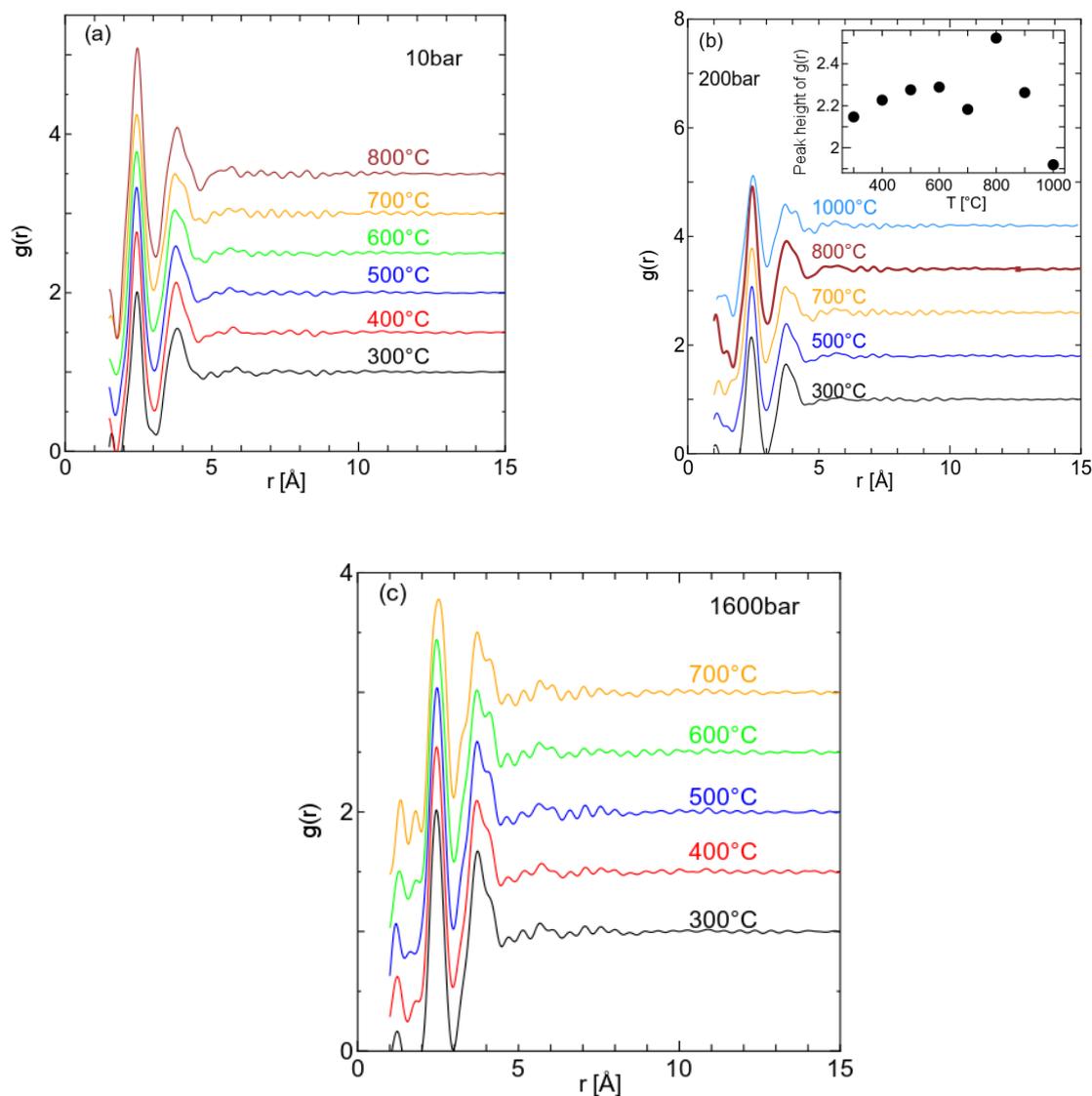
Fig. 3. 2 は X 線散乱実験から得られた 10 bar、200 bar、1600 bar における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の構造因子  $S(Q)$  の温度変化を示している。 $S(Q)$  のメインピークの位置は温度・圧力にかかわらずおよそ  $3.4 \text{ \AA}^{-1}$  に存在した。およそ  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$  に存在する小ピークは、実空間上では Se、Te の共有結合鎖の鎖間相関あるいは第2近接鎖内相関の描写に相当する。200 bar 以下の圧力下において、この小ピークの位置は  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  を境に  $Q$  の大きな領域にシフトする。ここは圧力の収縮が生じている領域に相当する。 $S(Q)$  の端である約  $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  の位置において、温度上昇による増加が観測された。これは、中距離領域にわたる構造秩序に相当するプレピークが第1ピークと混じり合うことを示唆している。Fig. 3. 2 (b) 内に示した点線は RMC



**Fig. 3.2** 10 bar (a), 200 bar (b), 1600 bar (c) における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対する X 線散乱実験から得られた構造因子  $S(Q)$  の温度変化。(b)内の点線は RMC modeling によるフィッティング結果。

modeling による結果である。どのフィッティングも十分に行われたことが確認できた。

Fig. 3.3 は各圧力における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の二体分布関数  $g(r)$  の温度変化を示している。 $g(r)$  の  $2.4 \text{ \AA}$  のピークは共有結合で結ばれている原子間距離、 $3.6 \text{ \AA}$  のピークと  $4.0 \text{ \AA}$  にあるショルダーは同一鎖内の第 2 近接原子間距離と鎖間距離に相当する。 $3.0 \text{ \AA}$  に存在する極小は、2 配位の鎖構造が高温領域に至るまで保持されていることを示唆するものである。Fig.



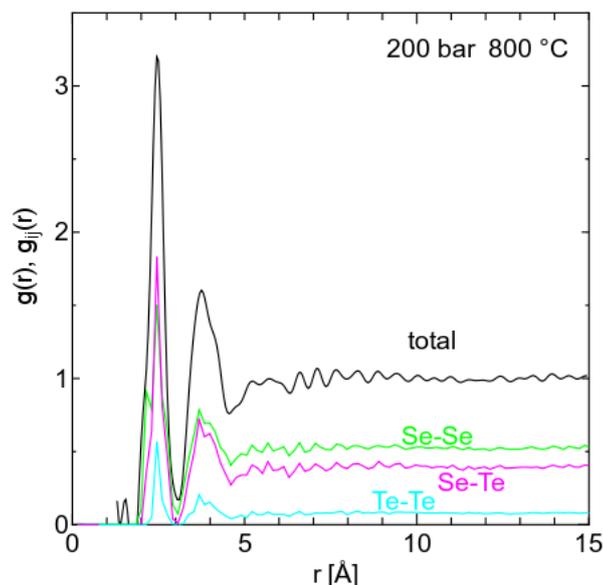
**Fig. 3.3** 10 bar (a), 200 bar (b), 1600 bar (c)における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の二体分布関数  $g(r)$  の温度変化。(b)の内挿図は  $2.4 \text{ \AA}$  の第1ピーク高の温度変化を示す。

3.3 (b) 内の内挿図は 200 bar における  $2.4 \text{ \AA}$  のピーク高の温度変化を示したものである。800 °C においてピーク高の変則的な変化が確認された。これは構造転移領域での鎖の幾何学的配置の変化と関わっているものと考えられる。

Fig. 3.4 は RMC modeling の実施により得られた、200 bar における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の部分二体分布関数  $g_{ij}(r)$  を示したものである。Te 濃度が小さいにもかかわらず、 $2.4 \text{ \AA}$  の第1ピークへの  $g_{\text{Se-Te}}(r)$  の寄与は  $g_{\text{Se-Se}}(r)$  よりも大きかった。そのため、Se-Te 対結合が優先的に形成されていること

が示唆された。

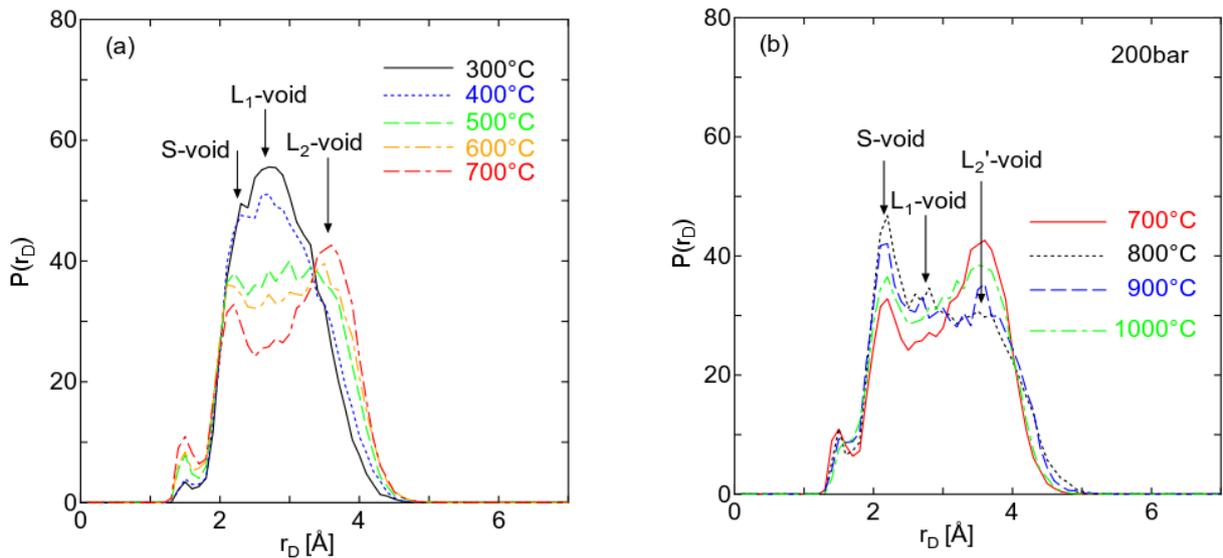
2.7 Å あるいは 3.0 Å 以内に存在する Se 原子周囲の Se 原子配位数、 $N_{\text{Se-Se}}$  を Table 1 に示す。鎖構造と空隙が並ぶモデルにおいて 2.7 Å という距離は、それぞれの鎖分子の隙間の大きさを与える  $L_1$ -void の半径に相当する。Table 1 より、2.7 Å 以内の  $N_{\text{Se-Se}}$  は温度の上昇に伴い徐々に増加する。これは共有結合の短縮を示唆する。その後、800 °C での  $N_{\text{Se-Se}}$  の急激な減少が確認された。鎖分子をなす原子が 1 配位および 2 配位のみからなるという仮定の下、800 °C における  $N_{\text{Se-Se}} = 1.8$  という値は一つの鎖分子が約 8 原子からなることを示す。RMC modeling から得られた構造から得た平均鎖長の見積りでは、800 °C においておよそ 7 原子であった。このときの鎖の定義は、鎖端が 1 配位でありその間が 2 配位の原子のみからなり、結合長が 2.8 Å 以内かつ結合角が 70° ~ 130° であることとした。 $g(r)$  の極小での値である 3.0 Å を配位数の打ち切り距離とすると、800 °C における配位数はおよそ  $N_{\text{Se-Se}} = 2.26$  であった。これは結合していない 3.0 Å 以内の原子を数えている。温度上昇による密度の減少傾向は隣接鎖間の距離揺らぎを誘起し、結果として鎖間距離のブロード化が現れる。



**Fig. 3.4** 200 bar, 800 °C 下の液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の散乱データに対する RMC modeling により得られた部分二体分布関数  $g_{\text{Se-Se}}(r)$ ,  $g_{\text{Se-Te}}(r)$ ,  $g_{\text{Te-Te}}(r)$  および実験値  $g(r)$ 。

**Table 1** 200 bar 下における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の Se 原子周囲の Se 原子配位数の温度変化。

Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	400	500	600	700	800	900	1000
$R_c = 2.7 \text{ \AA}$	1.86	1.79	1.89	1.95	1.98	1.84	1.71	1.64
$R_c = 3.0 \text{ \AA}$	2.15	2.08	2.18	2.21	2.28	2.26	2.18	2.20

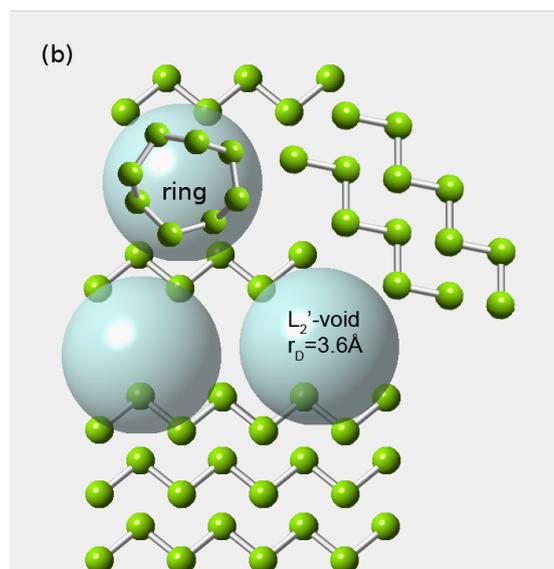
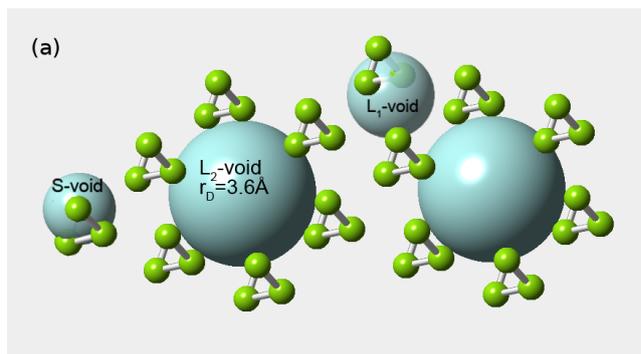


**Fig. 3.5** 液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対する RMC modeling から得られた void 半径の分布  $P(r_D)$  の温度変化。200 bar 下における(a) 300 ~ 700  $^{\circ}\text{C}$ 、(b) 700 ~ 1000  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 3.3.2 void 半径の分布

Fig. 3.5 は 200 bar における、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の non-overlapping の Delaunay 外接球による void 半径の分布  $P(r_D)$  の温度変化を示している。(a) は 300  $^{\circ}\text{C}$  ~ 700  $^{\circ}\text{C}$ 、(b) は 700  $^{\circ}\text{C}$  ~ 1000  $^{\circ}\text{C}$  の結果を示す。300  $^{\circ}\text{C}$  ~ 700  $^{\circ}\text{C}$  での  $P(r_D)$  では、 $r_D = 2.3 \sim 2.4 \text{ \AA}$  にピーク、 $r_D = 2.7 \sim 2.8 \text{ \AA}$  にショルダーが存在し、 $r_D = 3.2 \sim 3.6 \text{ \AA}$  に温度上昇に伴うピークの付加が確認された。

Fig. 3.6 は液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の鎖構造の中に存在する種々の void の模式図を示している。 $P(r_D)$  の約 2.3  $\text{\AA}$  に存在するピークは、単一螺旋鎖内の連続して連なる Se あるいは Te4 原子による四面体が形作る small void (S-void) の半径を示している。この void 半径は、螺旋鎖内の共有結合長を 2.4  $\text{\AA}$ 、共有結合角を 105 $^{\circ}$  としたときの 4 原子から見積もられる値と近い。およそ 2.7  $\text{\AA}$  のピークは、鎖内の連続する Se あるいは Te3 原子と隣接する鎖



**Fig. 3.6** 液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  中に存在する螺旋鎖、ジグザグ鎖、環構造および S-,  $L_1$ -,  $L_2$ -,  $L_2'$ -void の模式図。(a) 半導体状態において六角形に配置する螺旋鎖群を上側から見た図。S-void および  $L_2$ -void もあわせて示している。(b) 金属状態において積層するジグザグ鎖群と、その周囲に形成する環構造および  $L_2'$ -void。

内の 1 原子からなる、鎖間の隙間に相当する( $L_1$ -void)。

螺旋鎖により特徴付けられる液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の密度揺らぎは、鎖の周囲の配位環境の変化を反映している。高温領域における熱膨張は鎖周囲にある鎖の数の減少を引き起こす。最密パッキングされた鎖の脱離により形成される六角形状に鎖に囲まれた間隙領域( $L_2$ -void)により、この熱膨張は補償される(Fig. 3.6 参照)。300 °C ~ 700 °C の温度領域において  $r_D = 3.6 \text{ \AA}$  付近に出現する  $P(r_D)$  のピークは  $L_2$ -void の半径に相当する。 $P(r_D)$  の重要な特徴として、700 °C に至るまで  $L_2$ -void の数が保持されていることがわかる。Fig. 3.5 (a) に見られる  $P(r_D)$  の約 2.3 Å および約 2.7 Å の範囲のピークの減少と、それに伴う約 3.6 Å のピークの増加は、螺旋鎖のパッキング密度の減少という観点から理解することができる。

800 °C 付近における  $N_{\text{Se-Se}}$  の約 1.8 への減少から、800 °C 程度での各鎖は S-void を 1 ~ 2 個程度含む Se、Te の鎖から構成されることが明らかである。高温領域での螺旋鎖の短縮は、Se あるいは Te 原子上の LP 電子の移動により二面角の大きな揺らぎを引き起こす。結果として LP 電子間の反発力が弱くなり、環形成あるいはジグザグ鎖構造を好むようになる。Fig. 3.5 (b) に

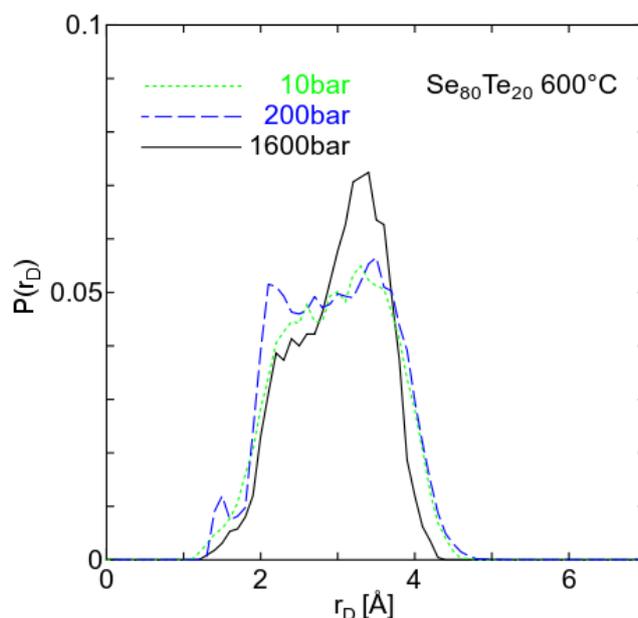


Fig. 3.7 600 °C における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の void 半径分布  $P(r_D)$  の圧力変化。

見られる結合長に相当する 700 °C 以上における  $g(r)$  の 2.4 Å の明らかな増加と、平均鎖間距離に相当する 4.0 Å のショルダーは、リングの形成あるいは鎖間カップリングを通じた積層ジグザグ鎖の形成を示しているものと考えられる。

鎖と void のパッキング構造を描くモデルの枠組みの中で、環構造が螺旋鎖に囲まれた  $L_2$ -void を満たし、 $L_2'$ -void ( $r_D \sim 3.6$  Å) 積層ジグザグ鎖の周りに作られると仮定することが合理的なものである。この void が詰め込まれている描像において、800 °C での  $P(r_D)$  の  $r_D \sim 3.6$  Å の急激な減少は、 $L_2$ -void と環構造を伴う  $L_2'$ -void の充填という観点から理解可能で、これには熱膨張を抑える作用がある。 $r_D \sim 2.3$  Å の  $P(r_D)$  のピーク増加は環に沿った隣接 4 原子からなる四面体からなる S-void の数と対応している。このような螺旋から環構造を伴うジグザグ鎖への鎖構造の変化は、過冷却 Te 液滴の構造転移と類似する点がある。

800 °C 以上における  $r_D \sim 2.3$  Å の  $P(r_D)$  ピークの減少はジグザグ鎖形成促進に伴う S-void の減少と帰属される。平面状であるジグザグ鎖は S-void 形成の必要条件を満たさない。800 °C 以上での  $r_D \sim 3.6$  Å のピークの成長

は、 $L_2'$ -void と環構造の形成とは異なる挙動であることを示唆している。

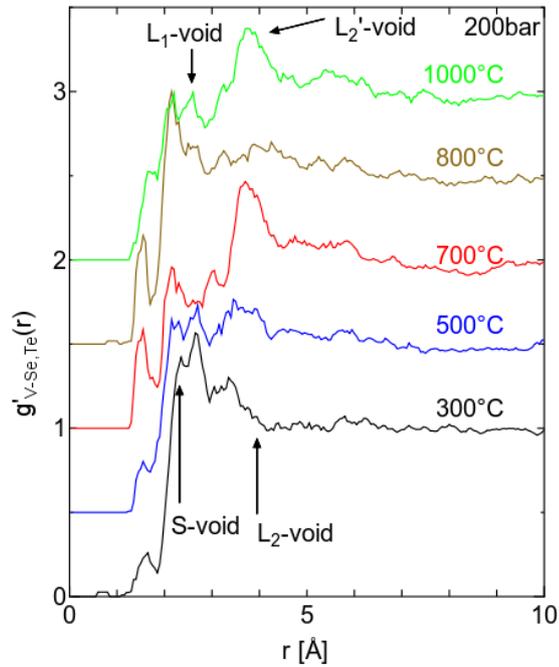
液体  $Se_{80}Te_{20}$  の密度は、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  での  $4.3\text{ g cm}^{-3}$  から  $700\text{ }^\circ\text{C}$  での  $3.9\text{ g cm}^{-3}$  まで温度変化する。この事実が示すのは、 $P(r_D)$  の  $2.3\text{ \AA}$  の強度の減少が  $L_2$ -void の増加と関連があると仮定するならば、熱膨張を通じてかなりの数の  $L_2$ -void が作られるということである。モル体積は  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  あたりから再度膨張をし始める。この領域では液体混合物中に気体中に見られるような  $(Se, Te)_3$  や  $(Se, Te)_3$  が含まれると思われる。二配位環構造の形成を示唆することから、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  における  $g(r)$  の第 1 ピーク強度の増加は注目値する。空間の void の中に環が組み込まれるのは  $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  の体積膨張を防ぐために合理的な考え方である。

Fig. 3. 7 は  $600\text{ }^\circ\text{C}$  における  $P(r_D)$  の圧力変化を示したものである。圧力を  $200\text{ bar}$  から  $1600\text{ bar}$  まで増加させたとき、螺旋鎖の消失と  $L_2'$ -void や環の形成により  $P(r_D)$  のおよそ  $3.6\text{ \AA}$  のピーク強度は増加する。上述の知見は、圧力の印加により誘起される鎖間のカップリングの増加が、ジグザグ鎖および環構造が生じることによる  $L_2'$ -void 形成のために、構造の再構築が行われる温度の低下を引き起こす。

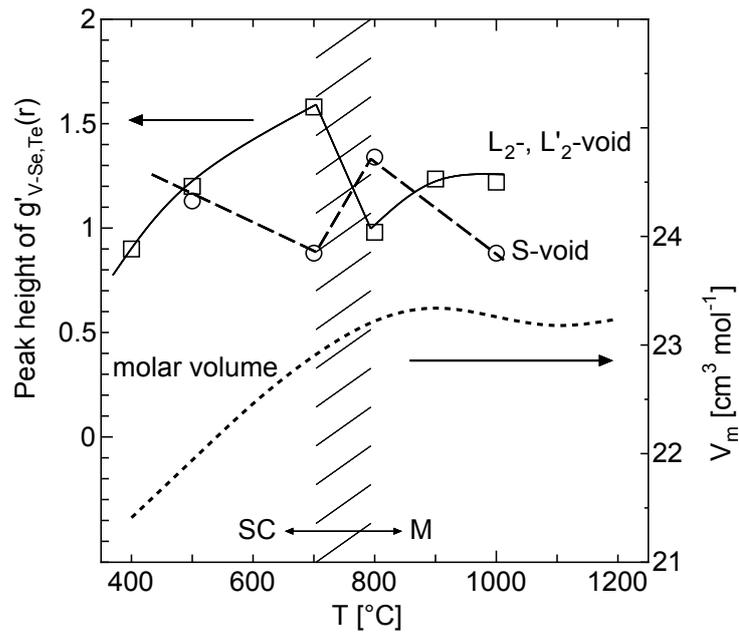
### 3.3.3 void 構造モデルに基づくカルコゲンの構造変化

$200\text{ bar}$  における void あるいは環の周囲に存在する Se、Te 原子の部分二体分布関数  $g'_{V-Se,Te}(r)$  の温度変化を Fig. 3. 8 に示す。 $g'_{V-Se,Te}(r)$  のおよそ  $2.3\text{ \AA}$ 、 $2.7\text{ \AA}$  にあるピークはそれぞれ S-void と  $L_1$ -void に相当する。 $3.2 \sim 3.6\text{ \AA}$  にある第 3 ピークは  $L_2$ -void と  $L_2'$ -void に相当する。 $300\text{ }^\circ\text{C}$  から  $700\text{ }^\circ\text{C}$  へと温度上昇することで、 $2.3\text{ \AA}$  と  $2.7\text{ \AA}$  のピークは大幅に減少し、 $3.2 \sim 3.6\text{ \AA}$  のピークは成長する。環・積層ジグザグ鎖形成、環を伴う  $L_2$ -void の充填が示唆される  $700 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  において、 $2.3\text{ \AA}$  と  $2.7\text{ \AA}$  のピークが急激に大きくなり、 $3.2 \sim 3.6\text{ \AA}$  のピークは減少する。 $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上の領域では、 $L_2'$ -void と環の形成促進により  $3.2 \sim 3.6\text{ \AA}$  のピークは大きくなる。

Fig. 3. 9 は  $2.3\text{ \AA}$  および  $3.2 \sim 3.6\text{ \AA}$  のピーク高の温度への依存性

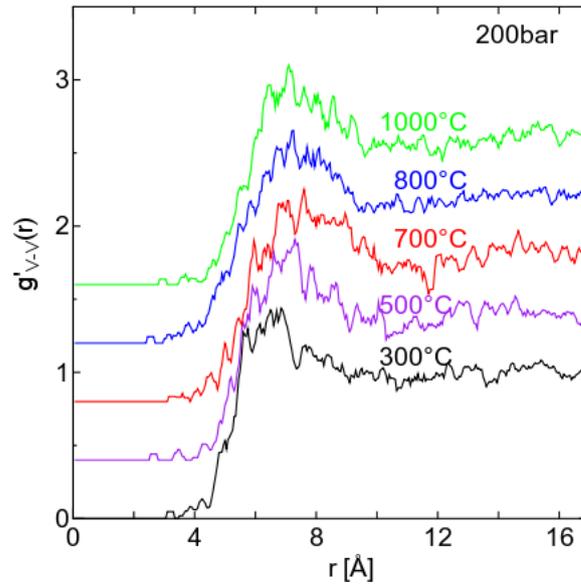


**Fig. 3.8** 200 bar 下における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の void および環の周囲の Se, Te 原子の部分二体分布関数  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r)$  の温度変化。



**Fig. 3.9** Figure 4. 16 から見積もられた  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r_S)$  (丸) と  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r_{L2})$  (四角) のピーク高の温度変化、およびモル体積  $V_m$  (点線)。

$g'_{V-\text{Se,Te}}(r_S)$  および  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r_{L2})$  として示したものである。また、Fig. 3. 9 内に液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  のモル体積の変化も示す。温度の変化に対する  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r_{L2})$  の増加および付随する  $g'_{V-\text{Se,Te}}(r_S)$  の減少は、熱膨張により S-void を伴う螺

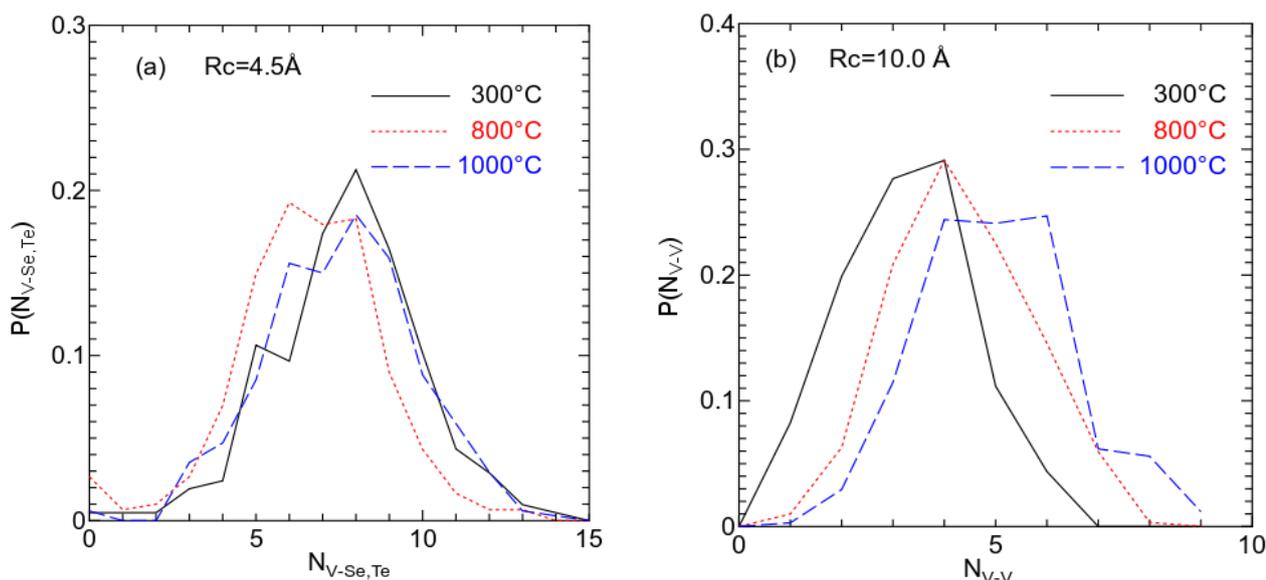


**Fig. 3.10** 200 bar 下における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の void 周囲の void の部分二体分布関数  $g'_{v,v}(r)$  の温度変化。

旋鎖の消失により  $L_2$ -void が形成されると帰属される。体積膨張が抑えられる領域である SC-M 転移領域付近の  $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  で見られる  $g'_{v,\text{Se,Te}}(r_{L_2})$  の減少と  $g'_{v,\text{Se,Te}}(r_S)$  の増加は、積層ジグザグ鎖間にある  $L_2'$ -void 空間が S-void を伴う環構造で満たされることを示している。

200 bar において、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の電気伝導度は体積収縮が起こる  $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  で急激に増加する。積層ジグザグ鎖配置では、金属ドメインの配置を誘起する LP 軌道のホールを満たす  $\pi$  共役の結果、隣接するジグザグ鎖において LP バンドがブロード化を起こし、反結合性軌道 ( $\sigma^*$ ) に電子が部分的に満たされる。

void の分布に関する情報は、中距離に渡る鎖間の相関の描写に有用なものである。Fig. 3.10 は  $L_1$ -void の中心と  $L_2'$ -void の中心の相対位置から計算された  $g'_{v,v}(r)$  を示す。 $g'_{v,v}(r)$  には、 $5.4\text{ \AA}$  と  $7.2\text{ \AA}$  にブロードなピークが存在する。これは、鎖間相互作用により形成されるジグザグ鎖の積層が、弱いながらも  $L_2'$ -void の秩序を生み出すことを示唆する。上述の鎖配置は、圧力印加時にパッカードレイヤー構造を持つ結晶  $\text{Se}_{60}\text{Te}_{40}$  の金属相によく似ており、注目すべきである。Fig. 3.2 に示してあるように、

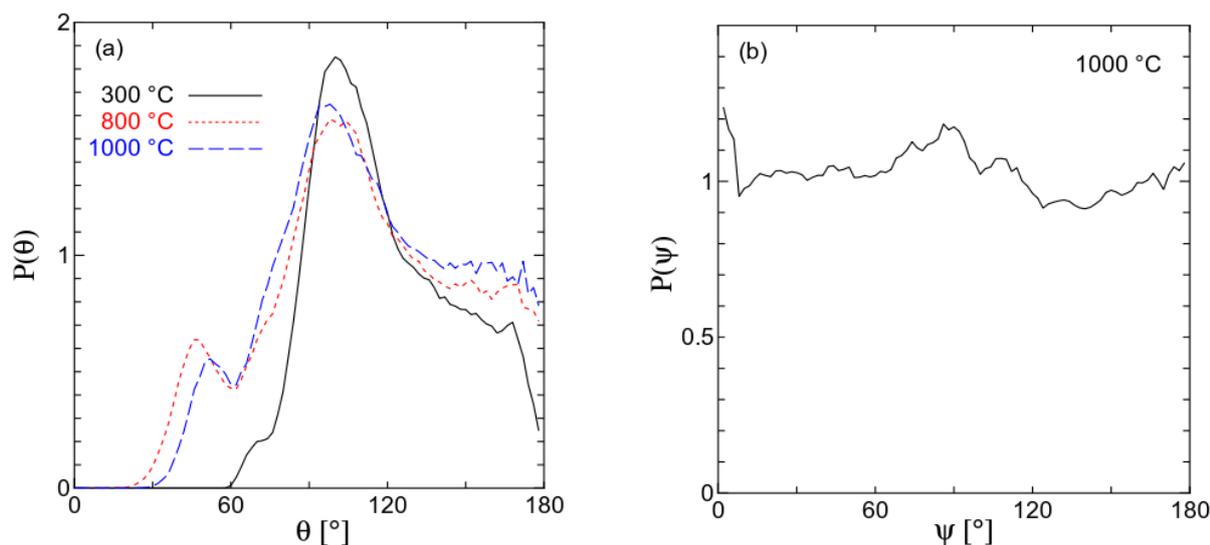


**Fig. 3.11** 200 bar 下における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の  $R_c = 4.5 \text{ \AA}$  での void あるいは環周囲の Se, Te 原子の配位数分布  $P(N_{V-\text{Se,Te}})$  (a) および  $R_c = 10.0 \text{ \AA}$  での void あるいは環周囲の void の配位数分布  $P(N_{V-V})$  の温度変化。

700 °C ~ 1000 °C にかけての 1.3 Å 付近の  $S(Q)$  第 1 ピーク端のゆっくりとした増加は  $L_1$ -void と  $L_2'$ -void あるいは環との中距離領域での秩序性から現れるものでないかと考えられる。700 °C における  $g'_{V-V}(r)$  はブロードであるが、これは螺旋鎖、ジグザグ鎖あるいは環構造が共存しているためであると考えられる。

Fig. 3.11 は 200 bar 下における 300, 800, 1000 °C の void あるいは環周囲の Se, Te 配位数  $N_{V-\text{Se,Te}}$  ( $R_c = 4.5 \text{ \AA}$ ) と、void 配位数  $N_{V-V}$  ( $R_c = 10.0 \text{ \AA}$ ) を示している。300 °C, 800 °C, 1000 °C それぞれで  $N_{V-\text{Se,Te}}$  は 8 を最もとりやすい。これは、 $L_2$ -void あるいは  $L_2'$ -void が並んでいる鎖上の Se, Te8 原子により構成されていることを示すものである。SC-M 転移領域である 800 ~ 1000 °C においては、 $N_{V-\text{Se,Te}}$  に 5 ~ 8 の極大が現れる。この配位数は Se, Te の 5, 6, 7, 8 員環分子の存在によるものと考えられる。 $N_{V-V}$  の配位数の極大は 300, 800 °C で 3 ~ 4、1000 °C で 4 ~ 6 に現れた。

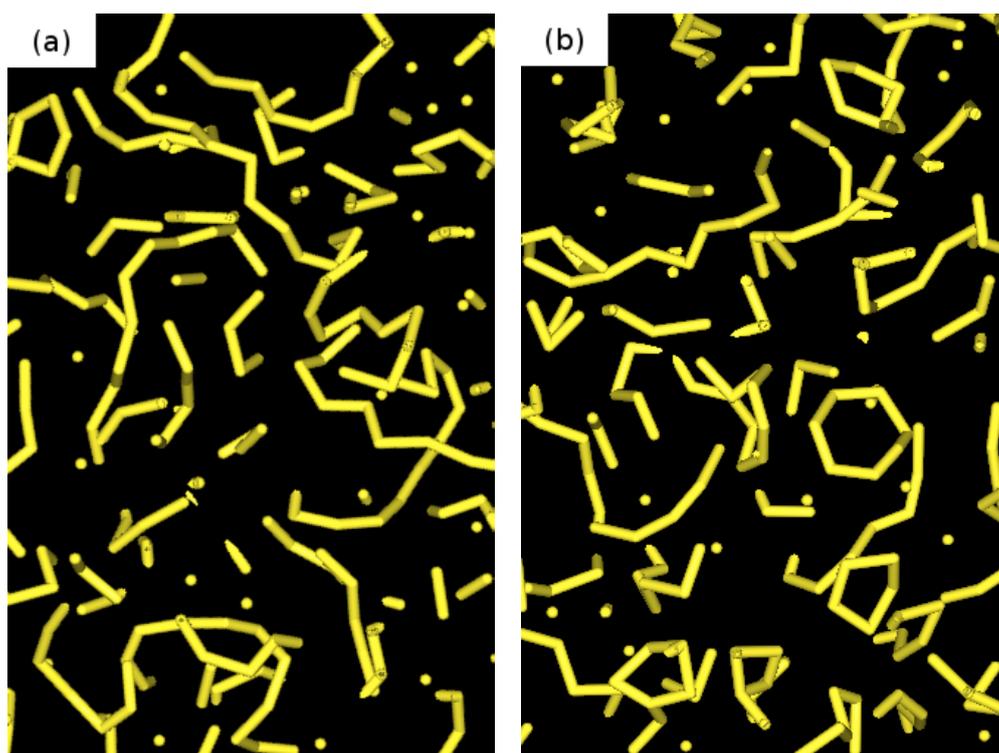
鎖間カップリングにより 800 °C 以上ではレイヤー接合される積層ジグザグ鎖は  $L_2'$ -void や環のクラスタリングを引き起こす。これは  $L_2'$ -void



**Fig. 3.12** 液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の 200 bar 下における  $R_c = 2.7 \text{ \AA}$  での結合角分布 (a) および 200 bar,  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  下における  $R_c = 3.0 \text{ \AA}$  での二面角分布。

により分けられた金属ドメインの中距離領域にわたる微視的な分離を伴う SC-M 近傍の構造変化を支持するものである。

Fig. 3.12 は 200 bar 下における 300, 800,  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  の結合角分布 ( $R_c = 2.7 \text{ \AA}$ ) と  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 200 bar での二面角分布 ( $R_c = 3.0 \text{ \AA}$ ) を示したものである。結合角分布  $P(\theta)$  は  $300 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲でおよそ  $105^\circ$  にブロードピークを有する。この結合角と結合長  $2.4 \text{ \AA}$  から見積もられる鎖内第 2 近接原子間距離は  $3.6 \text{ \AA}$  であった。そのため鎖構造は高温に至るまで、共有結合の異方性を保持し続けていることが示唆される。 $150^\circ$  付近に存在するこぶは 3 配位によるものである。二面角は共有結合で結ばれる 4 つの 2 配位原子により計算された。Fig. 3.12 (b) に示した二面角  $P(\psi)$  は非常に乱雑であることを示している。すなわち、 $\psi$  は  $0^\circ$  から  $180^\circ$  までの全ての値をとりうる。統計的な揺らぎはあるものの、 $\psi \sim 90^\circ$  に極大が見える。これは隣接 Se, Te 原子上の LP 電子間の反発相互作用のために、螺旋鎖もしくは環構造においてエネルギー的に有利な値である。また、平面状のジグザグ配置となる  $\psi \sim 0^\circ$  もしくは  $180^\circ$  の割合が多くなっているように見える。興味深いこととして、環の存在を示す  $35^\circ \sim 60^\circ$  に付加的なピークがある。



**Fig. 3.13** 200 bar 下における液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の 300 °C (a) および 800 °C の RMC modeling より得られ 3 次元配置のスナップショット。

60°の二面角は Se の単斜晶あるいは菱面体晶系のブロックである椅子型・舟型の  $(\text{Se}, \text{Te})_{6, 7, 8}$  環構造の共存と関わっていると考えられる。 $(\text{Se}, \text{Te})_5$  環構造の二面角を、結合角 2.4 Å、結合角 105°として見積もると、およそ 40°となる。また、椅子型の  $(\text{Se}, \text{Te})_8$  環構造に存在する void 半径は約 3.6 Å と見積もられる。

SC-M 転移領域近傍の鎖および環の分布をより直感的に示すために、Fig. 3.13 に RMC modeling から得られた 3 次元配置のスナップショットを示した。スナップショットは 15 Å の厚みで 200 bar 下の 300 °C および 800 °C について示してある。2.7 Å 以内に近接する Se, Te 対に結合を描いた。300 °C では 2 配位の螺旋鎖が密にパッキングされた配置が多数を占める。一方で 800 °C では、螺旋のほかジグザグ状のような鎖や種々の環構造が含まれている。

void 解析に由来する SC-M 転移領域近傍の液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  内の鎖構造の背景にある物理は、弱く秩序立っている  $L_2'$ -void により分たれている金

属的性質を有するジグザグ鎖セグメントの層状化によりなる。ジグザグ鎖セグメントは積層し整列した LP 軌道間の電子移動により金属化している。モル体積の収縮はパイエルス歪みの結果鎖間の距離の近接とは関係がなく、 $L_2$ -void や、 $(\text{Se}, \text{Te})_{5,6,7,8}$  環構造を伴う  $L_2'$ -void が詰め込まれることにより起こる。

過去 10 年の間に、液体 Se 内の環状構造の存在について議論されてきた[36]。Kirchhoff らの気液共存線に沿った 570 K, 870 K, 1370 K の液体 Se に対する分子動力学計算[37]によると、環状構造はかなり少ないという結果が示された。Maruyama らによる 450 °C ~ 800 °C の金属的な液体 Te の鎖構造および void の解析によると、8 原子程度の Te 原子の環により鎖間距離の揺らぎが 3.1 Å の void を形成することを示した。液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  においても、SC-M 転移領域に環状構造が存在することが注目される。

## 4. Repulsive Restriction の開発

既に述べたように、RMC modeling は散乱スペクトルを用いて 3 次元構造モデルを構築する。構築される 3 次元構造は、1 次元情報である散乱スペクトルを参照するために多数の配置自由度が与えられる。構築される 3 次元構造はこの中で最も乱雑な配置となる。このようにして得られる 3 次元配置は通常非物理的な原子配置を含み、合理的ではない局所構造の構築が実現する。RMC modeling からより合理的構造を構築することを目的として、いくつかの配置制限が課されることは、第 2 章で述べた通りである。

本章では、多くの RMC modeling において採用される配置制限である最近接原子間距離制限に起因する非物理的な配置を排除するための新しい制限手法を導入する。

### 4.1 最近接原子間距離に起因する非物理的構造

本節では、ほとんどの RMC modeling に課されている最近接原子間距離に起因する非物理的構造について述べる。本論文で対象とする非物理的構造とは、以下の二つである。

1. 得られる二体分布関数が最近接原子間距離  $r_{\text{cut}}$  において 0 から不連続に増大する。
2. 得られる二体分布関数が最近接原子間距離  $r_{\text{cut}}$  において尖鋭なピークを与える。

1 は球対称の剛体球ポテンシャルをもつシミュレーションに見られる不連続な二体分布関数と類似する。1 の構造を非物理的とみなすのは、原子周囲の反発力の大きさが不連続でないためである。つまり、 $r_{\text{cut}}$  に不連続のある二体分布関数は得られない。

2 は RMC modeling に特有の構造である。得られる尖鋭なピークは物理的な意味を持たず、真の第一ピークはより遠い位置に出現する。

これらの非物理的構造は、特定の条件下での RMC modeling に出現する。その一つは、質の悪い実験データを使用した RMC modeling である。十分な統計を得ることができなかった散乱スペクトルから得られたデータや、補正処理等が不十分であるデータが該当する。このような散乱データから得られた二体分布関数は通常、原子芯領域で 0 に収束しない。RMC modeling では、最近接原子間距離により原子芯領域まで原子が到達できない。そのため、最近接原子間距離付近に原子が集合することで構造データへのフィッティングを実現しようとする。結果として、主に 2 に相当する非物理的構造が出現する。

また、非物理的構造は多成分系の部分構造にも出現する。多成分系の構造因子あるいは二体分布関数は、系をなす原子種数の組合せの分の、部分構造の寄与の重み付き和として表される。例えば成分 A と B から成る二成分系では、A-A, B-B, そして A-B の 3 種の部分構造が存在する。部分構造の任意性のために、 $n$  成分系における RMC modeling では、 $n + {}_n C_2$  だけの実験データを用いて複数の構造因子への同時フィッティングを実行することが望ましい。しかしながら、複数の実験データを十分な精度で得ることは、実験上の困難あるいは高価なコストのために通常実現できないことが多い。そのため、多成分系であっても RMC modeling は単一あるいは不十分なデータセットを使用して実行される。このような条件下で任意性の影響を受けやすい部分構造は、最も重み因子の小さなものである。なぜならば、他の重み因子の大きな部分構造だけで実験値へのフィッティングがなされてしまい、重み因子の小さな相関が非常に大きな配置自由度をもつためである。重み因子の小さな部分構造は最も構造エントロピーの高い構造、すなわち剛体球様構造を示す。結果として、主に 1 に相当する非物理的構造が出現する。

これらの非物理的構造は、原子間に Lennard-Jones ポテンシャル等の柔ら

かい反発力を課す以外に有力な回避方法が存在しない。すなわち、過剰に近接する原子対を自発的に反発させる必要がある。

## 4. 2 Repulsive Restriction

### 4. 2. 1 Repulsive Restriction のアルゴリズム

前節に述べた非物理的構造を回避する手法として、新たに本論文で提案する手法が Repulsive Restriction (RR) である。本手法は、これまでに挙げた配置制限のように、RMC modeling のアルゴリズムに付加的に課す制限ではない。すなわちアルゴリズム自体を部分的に変更する。1 原子をランダムに微小移動させることにより”新しい原子配置”を得る段階は、次のように変更される。

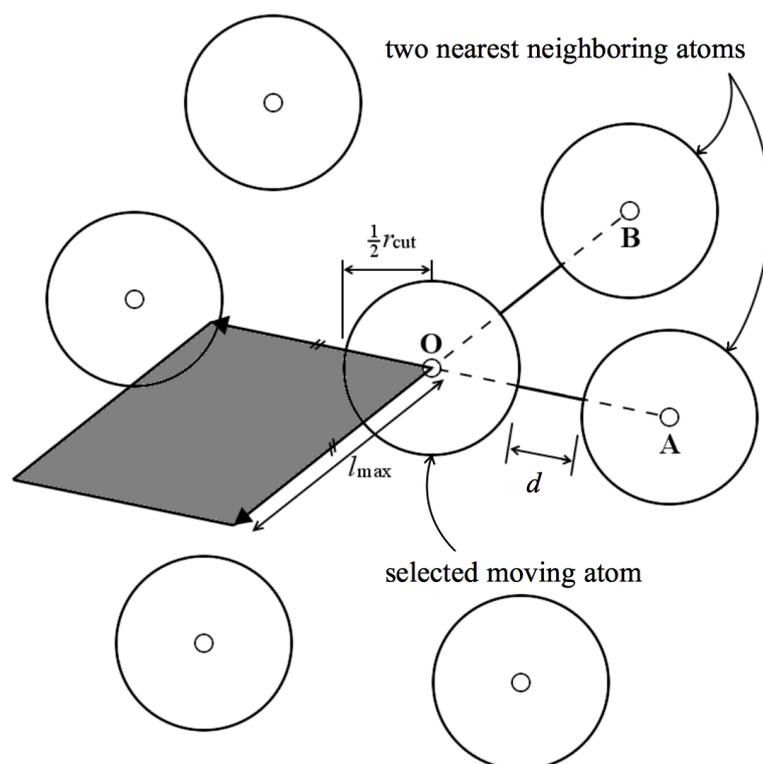
ランダムに原子を 1 つ選択し、次の規則に伴い移動させる。選択された原子 O の周囲にある各原子 P に対し、次式で定義される原子間空間距離  $d$  を計算する。

$$d = OP - r_{\text{cut}} \quad (4. 1)$$

ただし、 $r_{\text{cut}}$  は原子 O と原子 P 間に課される最近接原子間距離である。 $d$  が小さいほうから 3 原子を探索し、その座標を A, B, C と定める。選択された移動粒子は、以下のベクトル方程式により記述される平行六面体内の点 Q にランダムに移動する。

$$\overrightarrow{OQ} = x \frac{\overrightarrow{AO}}{AO} + y \frac{\overrightarrow{BO}}{BO} + z \frac{\overrightarrow{CO}}{CO}; \quad 0 \leq x, y, z \leq l_{\text{max}} \quad (4. 2)$$

ここで、 $x, y, z$  は乱数で与えられる定数、 $l_{\text{max}}$  は 1 方向への最大移動距離である。得られた原子配置を”新しい原子配置”とする。



**Fig. 4.1** 2次元平面における Repulsive Restriction による移動粒子の移動領域の変化。A および B は移動粒子との原子間空間距離が最も小さい2原子。

最近接原子を決定する際に計算した”距離”は、粒子の中心座標間の距離ではないことに注意すべきである。粒子の中心座標から  $r_{\text{cut}}$  を差し引く理由は、近接する原子種が異なる場合に、最近接原子間距離の相違による選択性を排除するためである。Repulsive Restriction 導入の目的は、最近接原子間距離付近に留まる原子を引き離すことである。上述のアルゴリズムにより、最近接3原子から離れる動きが記述される。すなわち、移動粒子は最近接3原子から擬似的な反発力を受けている。Fig. 4.1は2次元系の場合に Repulsive Restriction により与えられる粒子の移動領域の模式図である。

#### 4.2.2 Repulsive Restriction に期待される効果

剛体球ポテンシャルと現実のポテンシャルの相違の一つは、近接領域における反発力の振舞いである。すなわち剛体球ポテンシャルでは、原子対の距離  $r_{\text{cut}}$  までに反発力は一切生じない。一方で現実のポテンシャル

では、二つの原子対の接近はパウリの排他律により制限される。原子対の近接に伴い電子雲が変形し、徐々に反発力が増加する挙動を示す。

**Repulsive Restriction** では、選ばれた移動粒子は最近接原子により決定される領域内に移動する。この方法により最近接原子から離れる移動を保証するため、本手法の導入により最近接原子からの擬似的な反発力の描写が期待される。この擬似的な反発力は、近接する原子対にのみ働くことから、原子の大きさに起因する反発力を描写することが可能であると考えられる。

**Repulsive Restriction** の  $l_{\max}$  の指定は任意であるが、**RMC modeling** により得られる構造の配置自由度を決定する要素であるため、注意を必要とする。 $l_{\max}$  は最近接原子から離れる程度を表す量である。大きい  $l_{\max}$  は移動自由度を十分に確保することが可能である。しかしながら、最近接原子の逆方向に存在する別の原子へ接近する可能性が大きくなる。小さい  $l_{\max}$  は他の原子への近接可能性を減らす、十分な移動自由度を確保できない場合がある。

**Repulsive Restriction** の移動方法では、1 ステップの移動で得られる新配置への遷移確率は、旧配置へと回帰する遷移確率は一般に一致しない。この理由は、1 ステップの移動領域が旧配置の近接原子配置に依存し、移動領域が非対称形であることと、移動領域体積が一定ではないことに起因する。この場合関係式(2.45)を満たさないため、詳細釣り合いの原理が破綻する。

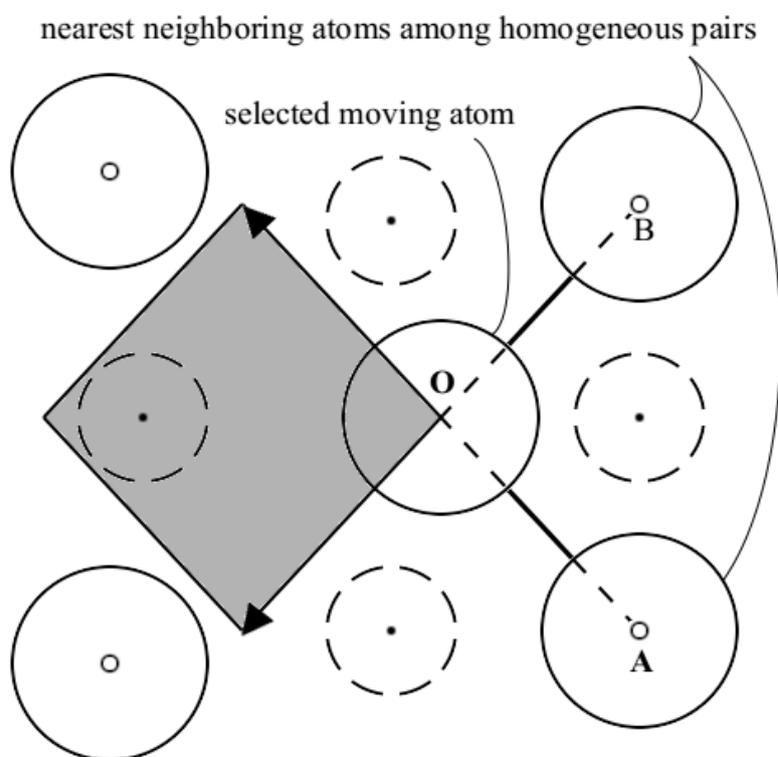
**Monte Carlo** シミュレーションにおいては、与えられたポテンシャルエネルギーに対応するポテンシャルの最小値を示すカノニカル分布を得るために、詳細釣り合いの原理は守られなければならない。一方 **RMC modeling** においては、最小化される対象は構造因子の実験値と計算値の誤差である。詳細釣り合いの原理により誤差の分布が定常化されると考えられるが、得られる 3 次元構造には誤差の定常分布が求められていない。そのため、**RMC modeling** においては詳細釣り合いの原理は必ずしも

課される必要のないものである。ただし RMC modeling にポテンシャルモデルを絡めた計算を実施する場合には、詳細釣り合いの原理は守られなければならない。

#### 4.2.3 Repulsive Restriction の近接原子の選択性

熔融 NaCl のようなイオンが存在する系では、クーロン相互作用のために異種原子間に引力が働く。そのため、異種原子間に働く擬似的反発力は現実に存在するポテンシャルを合理的に表現できない可能性がある。

多成分系の移動粒子の移動領域決定の際、選択される最近接原子種は限定させることが可能である。二成分系において、Repulsive Restriction を同種原子種間に限定した場合の移動領域の模式図を Fig. 4.2 に示す。イオンが存在する系において同種原子間に擬似的反発を限定することにより、クーロン反発を表現することが可能になる。



**Fig. 4.2** 2次元平面における homogeneous Repulsive Restriction の移動領域の決定法。実線および破線の円は、それぞれ異なる原子種であることを示す。

本論文では溶融 NaCl および溶融 LiCl に対して同種原子対に対する Repulsive Restriction を課した RMC modeling を実施した。この手法を通常の Repulsive Restriction と区別するために、homogeneous Repulsive Restriction と呼ぶことにする。

### 4.3 計算対象

Repulsive Restriction の性能は、いくつかの系、いくつかの手法を通じて評価される必要がある。本論文では、以下の系・条件を対象に Repulsive Restriction の計算を実行した。

1. Repulsive Restriction を課した Monte Carlo
2. 液体 Ar に対する RR-RMC modeling
3. 溶融 NaCl に対する RR-RMC modeling
4. 溶融 LiCl に対する RR-RMC modeling

計算は全て 8000 粒子で実行された。シミュレーションセルは周期境界条件を付加した立方体セルとし、セルサイズは各々の数密度から決定された。Monte Carlo あるいは RMC modeling の初期配置は剛体球ポテンシャルの下移動を繰り返して得られたランダム配置とした。フィッティングデータは中長距離領域の構造描写を目的として、各系の構造因子を使用した。

#### 4.3.1 Repulsive Restriction を課した Monte Carlo

Repulsive Restriction により原子の移動領域が制限されることから、通常の移動方法による Monte Carlo と得られる原子配置が異なることが予想される。原子配置の相違の確認を目的として、剛体球ポテンシャルをもつ原子の Monte Carlo シミュレーションと、Repulsive Restriction による Monte Carlo の比較を行った。本計算では構造情報を有する実験値等は使

用されない。系のセルサイズは 85 K の液体 Ar を想定し、J. L. Yarnell らの論文に記載の  $0.002125 \text{ \AA}^3$  を用いた[39]。最近接原子間距離は  $3.0 \text{ \AA}$  に設定した。これに伴い、系の充填率は 19.6 % となった。

また、Repulsive Restriction により得られる構造との比較のために、粒子数・数密度が同一条件の下で、Lennard-Jones ポテンシャルによる Monte Carlo シミュレーションも平行して実施した。(2. 36)式で表されるポテンシャルの定数はそれぞれ、 $\varepsilon/k_B = 124\text{K}$ 、 $\sigma = 3.42 \text{ \AA}$  とした。

#### 4. 3. 2 液体 Ar に対する RR-RMC modeling

液体 Ar はあらゆる系の中でも単純な系の一つであるため、計算手法の性能評価対象として適当である。本論文では、実験値への RMC フィッティングの程度および得られる通常法と本手法により得られる 3 次元構造の相違の確認を目的として液体 Ar を選択した。85 K における液体 Ar の中性子散乱実験は、J. L. Yarnell らにより実施されている[39]。本論文ではこの実験から得られた構造因子を実験値として RMC modeling を実施した。フィッティングに使用されたデータ範囲は  $0.10 \text{ \AA}^{-1} \sim 11.74 \text{ \AA}^{-1}$  である。使用した数密度は同じく J. L. Yarnell の論文中に記載されている値  $0.02125 \text{ \AA}^{-3}$  を用いた[39]。最近接原子間距離は、得られる二体分布関数の立ち上がり位置を参照することで  $3.3 \text{ \AA}$  と決定された。

#### 4. 3. 3 熔融 NaCl に対する RR-RMC modeling

先述したように、多成分系の RMC modeling では不十分なデータセットを使用した場合に、部分構造に非物理的構造が出現する。Repulsive Restriction により、部分構造の非物理的構造が受ける影響が確認される必要がある。

熔融 NaCl は F. G. Edwards らにより Cl の同位体置換を施した中性子散乱実験が実施されており、3 つの重み因子が異なる構造因子が求められている[40, 41]。また、3 つの部分構造も明らかにされている。本論文で

は、不十分なデータセットに対する Repulsive Restriction の影響の調査を目的とし、得られている構造因子のうち一つだけを使用した RMC modeling を実施した。使用したデータは  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$  サンプルに対する中性子散乱から得られた構造因子である。 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{35}\text{Cl}$  の干渉性散乱長はそれぞれ、-3.63 fm、11.7 fm である。このときの Na-Na 対、Cl-Cl 対および Na-Cl 対の重み因子はそれぞれ、0.0561、0.5825、0.3614 であった。フィッティングに使用されたデータ範囲は  $0.50 \text{ \AA}^{-1} \sim 8.30 \text{ \AA}^{-1}$  である。熔融 NaCl の密度データは E. R. Van Artsdalen を参照し、数密度は  $0.03160 \text{ \AA}^{-3}$  と決定された[42]。熔融 NaCl では、最近接原子対は Na-Cl 対であると考えられる。そのため、得られる二体分布関数の立ち上がり位置から Na-Cl 対の最近接原子間距離を  $2.0 \text{ \AA}$  と設定した。Na-Na 対および Cl-Cl 対の最近接原子間距離は、各々の平均イオン半径を参照し、それぞれ  $2.8 \text{ \AA}$ 、 $2.9 \text{ \AA}$  と設定した。

#### 4.3.4 熔融 LiCl に対する RR-RMC modeling

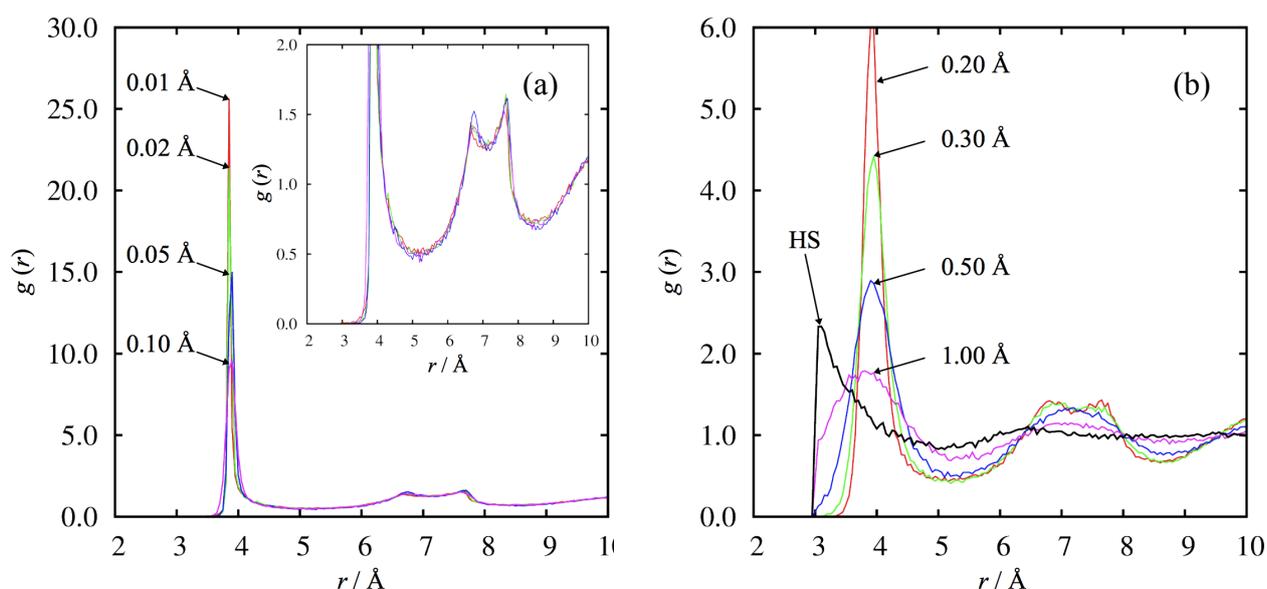
熔融 LiCl もまた熔融 NaCl と同様に、同位体置換を施した中性子散乱実験が実施されている系の一つである[43]。熔融 NaCl と異なる点の一つは、 $^7\text{Li}$  原子核の散乱長が負である点である。またその散乱長の絶対値は小さいために、Cl-Cl 対と Li-Cl 対の部分構造はほぼ決定される。もう一つの特徴は、Li イオンのイオン半径が極端に小さいことである。これらの二つの特徴により、Li-Li 対の部分構造の任意性が極端に高い性質を示す。そのため、Li-Li 対の構造は  $g_{\text{Li-Li}}(r) \approx g_{\text{Cl-Cl}}(r)$  の仮定なしに求めることができない[44]。本論文では、仮定なしで Li-Li 対の部分構造を明らかにすることを目的として、得られている構造因子のうち一つだけを使用した RMC modeling を実施した。使用したデータは  $^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  サンプルに対する中性子散乱から得られた構造因子である。 $^7\text{Li}$  の干渉性散乱長は -2.22 fm である。このときの Li-Li 対、Cl-Cl 対および Li-Cl 対の重み因子はそれぞれ、0.0548、1.5232、-0.5780 であった。フィッティングに使用された

データ範囲は  $0.40 \text{ \AA}^{-1} \sim 10.00 \text{ \AA}^{-1}$  である。溶融 LiCl の密度データは E. R. Van Artsdalen を参照し、数密度は  $0.04210 \text{ \AA}^{-3}$  と決定された。二体分布関数の立ち上がり位置から Li-Cl 対の最近接原子間距離は  $1.7 \text{ \AA}$  とした。Cl-Cl 対の最近接原子間距離は溶融 NaCl の場合と同様に、 $2.9 \text{ \AA}$  とした。Li-Li 対は Li イオンのイオン半径が小さいため、 $1.5 \text{ \AA}$  とした。

#### 4. 4 Repulsive Restriction により得られる 3 次元原子配置

##### 4. 4. 1 Repulsive Restriction を課した Monte Carlo

Fig. 4. 3 は様々な  $l_{\max}$  について RR + Monte Carlo を計算し得られた  $g(r)$  を示す。計算された  $l_{\max}$  は、 $0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00 \text{ \AA}$  である。Hard Sphere ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションにより得られた  $g(r)$  も比較のために載せる。この結果によると、Hard Sphere ポテンシャルにより  $r_{\text{cut}}$  に集合する原子が、RR の導入により自発的に離れている様子が見られる。RR により得られる  $g(r)$  の第 1 ピーク位置はおよそ  $3.85 \text{ \AA}$  であった。第 1 ピークの高さは  $l_{\max}$  の増加に従い減少した。また第 1



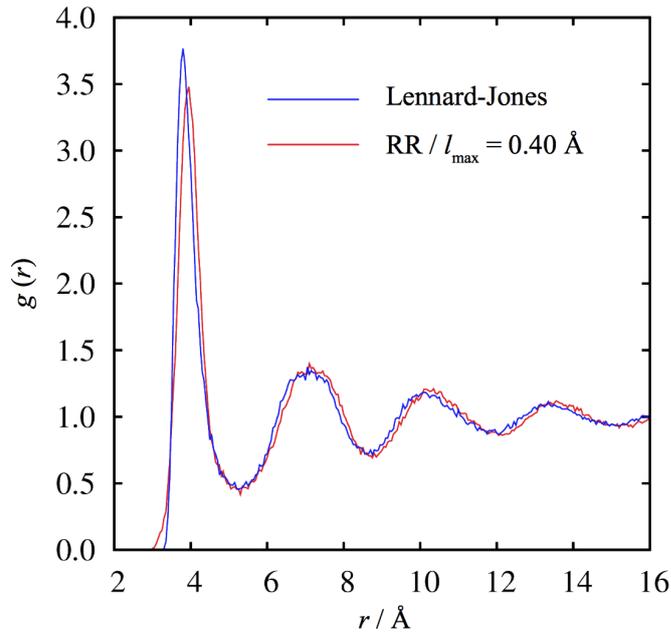
**Fig. 4. 3** 種々の  $l_{\max}$  の Monte Carlo から得られた二体分布関数  $g(r)$ 。(a)  $0.01 \text{ \AA}, 0.02 \text{ \AA}, 0.05 \text{ \AA}, 0.10 \text{ \AA}$ 、内挿図は同図の拡大。(b)  $0.20 \text{ \AA}, 0.30 \text{ \AA}, 0.50 \text{ \AA}, 1.00 \text{ \AA}$  および剛体球ポテンシャルによる Monte Carlo シミュレーションの結果。

ピークの幅は  $l_{\max}$  の増加に伴い増加する。 $l_{\max} = 1.0 \text{ \AA}$  においては、広がった第 1 ピークが  $r_{\text{cut}}$  に到達し、不連続な増加が出現した。

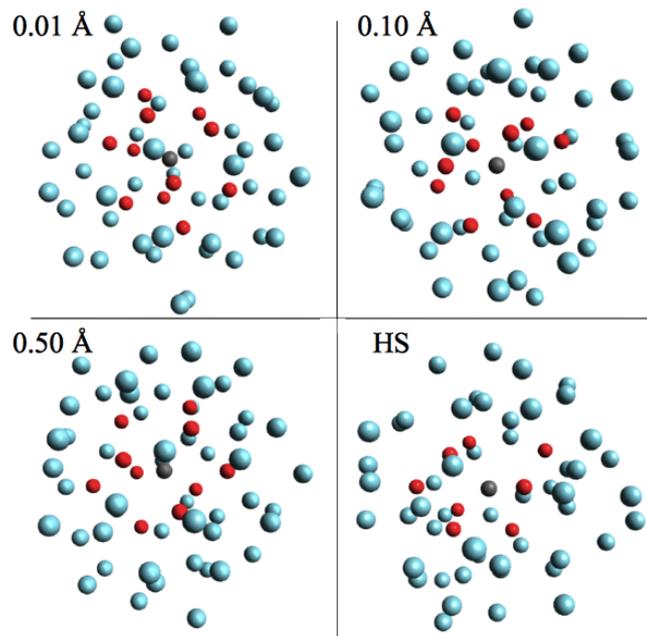
第 1 ピークの挙動は、 $l_{\max}$  が移動粒子の配置自由度を支配していることを表している。微小な  $l_{\max}$  下では、移動粒子は他の原子に近づくことが許されず、他の原子と同様の周囲環境を示すため、鋭い第 1 ピークを示す。 $l_{\max}$  の増加に伴い移動粒子の配置自由度が増え、他の原子に近接する配置を許容するため、第 1 ピーク幅の増加が見られる。非常に大きな  $l_{\max}$  が与えられた場合、移動粒子は最近接原子の逆方向に存在する原子との衝突可能性が生まれる。そのため、 $r_{\text{cut}}$  における不連続な増加が出現する。

第 1 ピーク以後の極小は  $l_{\max}$  の値に関わらず、0 になることはなかった。第 2 ピークはおよそ  $6.60 \text{ \AA} \sim 7.70 \text{ \AA}$  に出現した。また、 $l_{\max}$  が  $0.10 \text{ \AA}$  以下のとき、第 2 ピークが二つに分裂した。RR の移動方法により、小さい  $l_{\max}$  の下では各々の近接原子は互いに均等な距離となる配置が得られると期待される。しかしながら、3 次元配置の整列が不十分であり結晶構造には至らなかった。あるいは配置の十分な収束が得られていない可能性もある。第 2 ピークに見られる分裂は、RR により得られる配置が整列されていることを示唆する。すなわち中長距離領域にわたる秩序構造が存在することを示している。

$l_{\max}$  の変化に伴い徐々に変形する  $g(r)$  は、ある  $l_{\max}$  で Lennard-Jones ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションから得られる  $g(r)$  と類似する。Fig. 4.4 は  $l_{\max}$  が  $0.40 \text{ \AA}$  の RR + Monte Carlo により得られた  $g(r)$  (青線) と Lennard-Jones ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションから得られる  $g(r)$  (赤線) の比較である。ピーク位置および振幅が良い一致を示している。擬似的な反発力のみから、ポテンシャル関数と同等の結果を得られたという点で注目すべき結果である。



**Fig. 4.4** Lennard-Jones ポテンシャル Monte Carlo シミュレーション(青線)および  $l_{\max} = 0.40 \text{ \AA}$  下の RR + Monte Carlo(赤線)から得られた  $g(r)$  の比較。



**Fig. 4.5**  $l_{\max} = 0.01, 0.10, 0.50 \text{ \AA}$  および剛体球ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションから得られた 3 次元原子配置の一部。黒球を中心として  $4.2 \text{ \AA}$  以内に存在する原子を赤球、以降  $9.0 \text{ \AA}$  までの原子を青球として表示。

Fig. 4.5 はいくつかの  $l_{\max}$  の RR + Monte Carlo から得られた 3 次元配置の一部を示したものである。中心原子を黒とし、そこから  $4.2 \text{ \AA}$  以内に存在する原子を赤で、以降  $9.0 \text{ \AA}$  までに存在する原子を青で示した。 $l_{\max}$

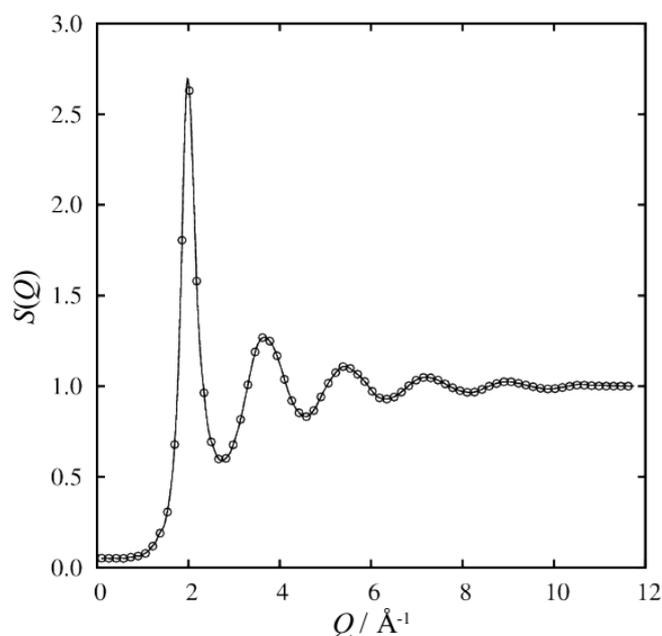
が  $0.01 \text{ \AA}$  である 3 次元構造は、他の条件よりも際立って原子が均一に分布している様子が確認できた。 $l_{\max}$  の増加に従い第 1 ピークの分布が広がることと対応して  $4.2 \text{ \AA}$  以内の原子が減少する。剛体球ポテンシャルから得られた 3 次元配置では、原子の疎密が顕著になった。

RR による 3 次元配置への影響は次のようにまとめられる。

1. 剛体球様構造の排除。
2. 剛体球ポテンシャルから得られる構造よりも原子の疎密が少ない構造の構築。
3.  $l_{\max}$  により原子配置の自由度の調整が可能。 $l_{\max}$  が微小のときに得られる構造は、最近接原子間距離がほぼ一定であるが結晶ではない配置。 $l_{\max}$  の増加にしたがい剛体球様構造へ近づく。

#### 4.4.2 液体 Ar に対する RR-RMC modeling

Fig. 4. 6 は通常法による RMC modeling (normal-RMC)、RR-RMC、中性子散乱実験各々から得られた  $S(Q)$  を示している。どちらの RMC modeling の  $S(Q)$  も、実験値に対する十分な一致が見られた。 $l_{\max}$  の指定に

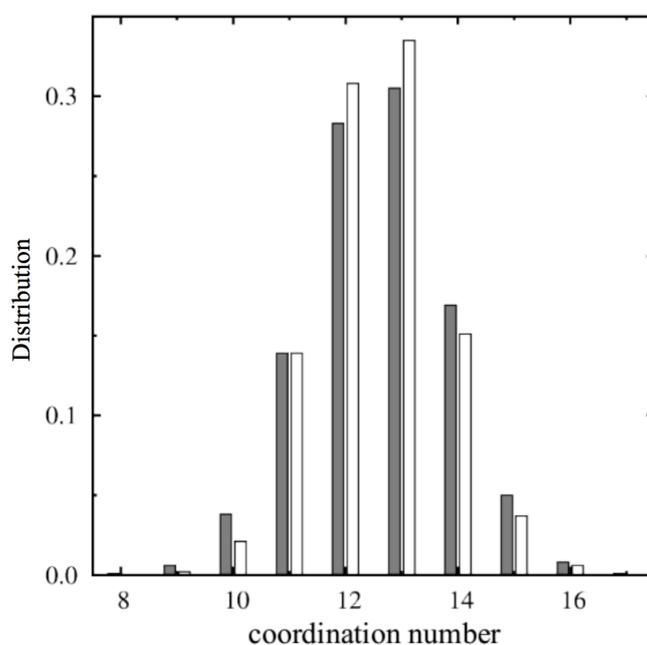


**Fig. 4. 6** 85 K の液体 Ar に対する normal-RMC (実線)、RR-RMC (破線)、実験値 (円) の構造因子  $S(Q)$  の比較。

より原子の配置自由度を減少させるのにも関わらず、実験値への一致が十分であることは、RR は RMC modeling の実験値へのフィッティングを大きく阻害しないことを示す。この性質は、RMC modeling への利用を容認するものであるため、きわめて重要なものである。

normal-RMC および RR-RMC により得られる  $S(Q)$  はほぼ同一であるが、構築された 3 次元配置がどのような特徴を持つのか調べられる必要がある。Fig. 4.7 は各々の RMC modeling が構築した 3 次元配置に対し、5.3 Å 以内の配位数分布解析を実施した結果を示す。平均配位数は normal-RMC では 12.590、RR-RMC では 12.586 であり、 $S(Q)$  の一致から予想されるとおり大きな相違は見られなかった。配位数分布幅は RR の導入により狭まる挙動が確認された。すなわち RR により原子周囲の環境の均一化が促進されたことを示唆している。

同一の実験値へのフィッティングが行われているにも関わらず 3 次元配置の傾向が異なるのは、RMC modeling の制限に理由がある。最近接原子間距離を課した RMC modeling は、剛体球ポテンシャルを満たす原子配置を基本構造とし、実験値へのフィッティングが行われる。そのため、



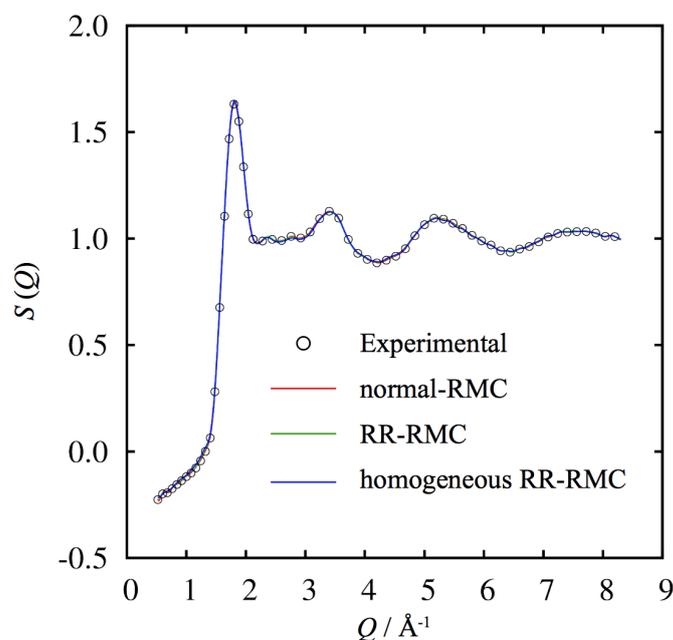
**Fig. 4.7** 液体 Ar に対する normal-RMC (黒)および RR-RMC (白)の 3 次元原子配置から得られた配位数分布の比較。

normal-RMCにより得られる3次元配置は、剛体球ポテンシャルを記憶した構造が部分的に含まれる。RR-RMCも同様に、実験値のフィッティングは原子配置の均一化が進んだ構造を記憶した状態で行われる。そのため、RR-RMCではより配位数分布幅の小さい3次元配置が構築されたものと考えられる。

#### 4.4.3 溶融 NaCl に対する RR-RMC modeling

Fig. 4.8はnormal-RMC、RR-RMC、homogeneous RR-RMCの $S(Q)$ へのフィッティングを示している。前節での議論のとおり、どの手法であっても同等のフィッティングが実現した。

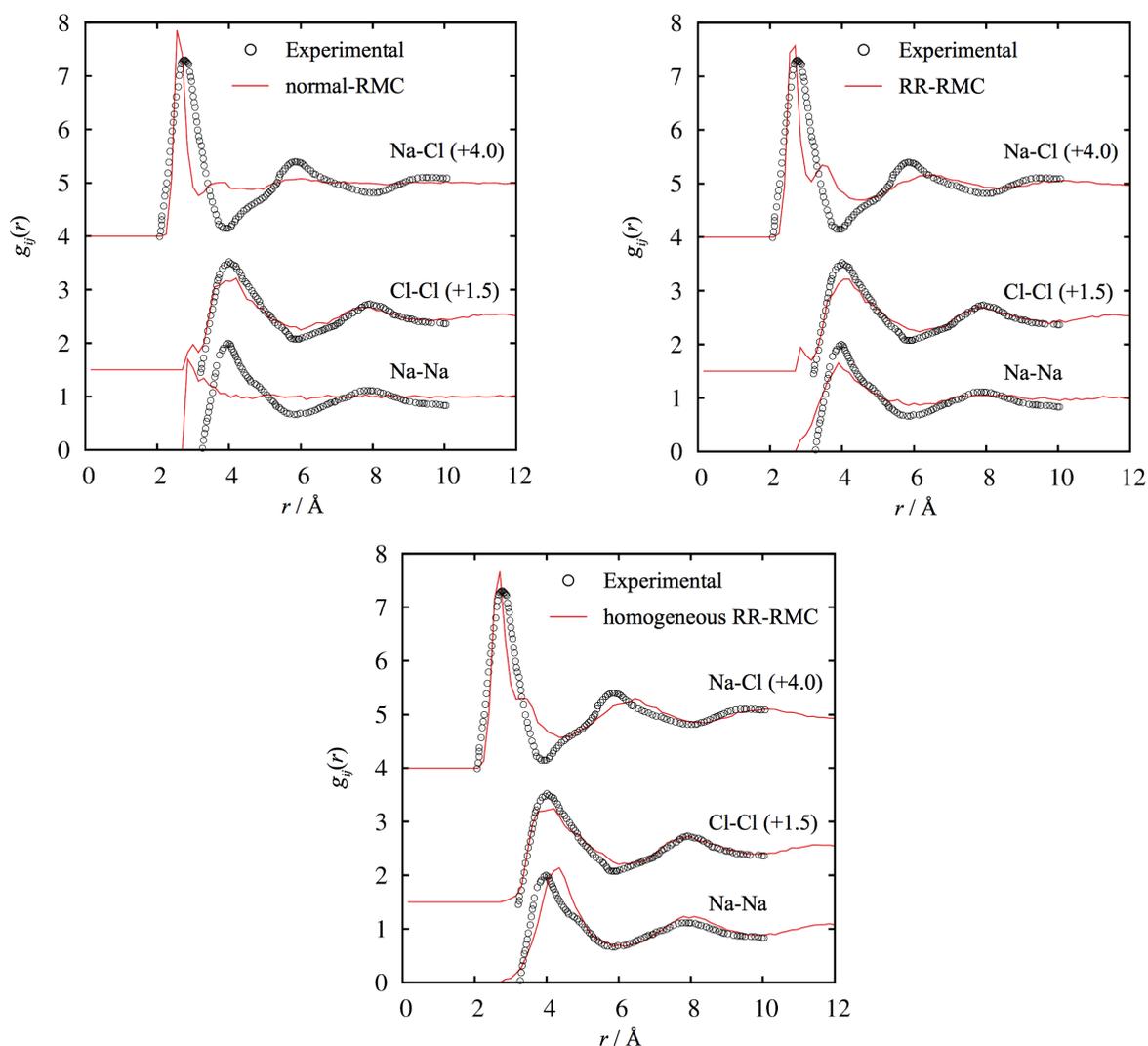
Fig. 4.9はRMC modelingから得られた部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示した。Fig. 4.9(a)に示しているnormal-RMCにより得られた $g_{ij}(r)$ のうち、Na-Na相関が剛体球様構造を示した。すなわち最近接原子間距離での不連続な増加と、振動を伴わない1.0への減衰が見られた。実験的に得られている $g_{ij}(r)$ と比較すると、 $g_{\text{Na-Cl}}(r)$ の振幅が小さいことが確認できた。通常溶融NaClのような溶融塩では、各々の $g_{ij}(r)$ は長距離にわたり振動が残



**Fig. 4.8** 溶融 NaCl に対する normal-RMC (赤)、RR-RMC (緑)、homogeneous RR-RMC (青) および実験値 (円)の構造因子  $S(Q)$  の比較。

存することが知られている。さらに、同種イオンと異種イオンの  $g_{ij}(r)$  は位相が逆になるという特徴を持つ。normal-RMC では、これらの特徴が見られず、熔融塩の構造構築に失敗しているものと考えられる。

Fig. 4.9 (b) に示した RR-RMC による  $g_{ij}(r)$  によると、 $g_{\text{Na-Na}}(r)$  の非物理的構造の消失が確認できた。また、その振幅が大きくなる挙動も確認できた。 $g_{\text{Na-Cl}}(r)$  の振幅も連動するように増加する様子が見られた。これにより、同種イオンと異種イオンの振動の位相は逆となった。重み因子の大きい相関である  $g_{\text{Cl-Cl}}(r)$  に大きな変化は見られなかった。これにより、全ての  $g_{ij}(r)$  が 10 Å にわたり振幅が残存するような 3 次元配置を構築する



**Fig. 4.9** 熔融 NaCl に対する normal-RMC (a)、RR-RMC (b)、homogeneous RR-RMC (c) により得られた部分二体分布関数  $g_{ij}(r)$ 。円で示されているのは同位体置換法を施した中性子散乱実験から得られた部分二体分布関数。

ことができた。しかしながら、 $g_{\text{Na-Cl}}(r)$ の 3.45 Å に小ピークが新たに出現した。このピークは実験値からは確認できないものであった。小ピークの位置は RR のサンプリングによる平衡点であると考えられる。散乱データから予想される Na-Cl の平衡距離は RR の平衡点よりも近接するために、小ピークが出現するものと考えられる。この小ピークの出現を回避するためには、Na-Cl 間の擬似的反発を選択的に除外する必要がある。

Fig. 4. 9 (c)は homogeneous RR-RMC による  $g_{ij}(r)$ を示している。 $g_{\text{Na-Na}}(r)$ の非物理的構造は RR-RMC と同様に回避できていることが確認された。また、RR-RMC により得られた  $g_{\text{Na-Na}}(r)$ よりも、より振幅が増加する挙動が見られた。RR-RMC の  $g_{\text{Na-Cl}}(r)$ に見られた小ピークは小さくなり、第 1 ピークのショルダーとなった。さらに、RR-RMC と同様に同種イオンと異種イオンの  $g_{ij}(r)$ の位相が逆となり、熔融塩の特徴を再現することに成功した。

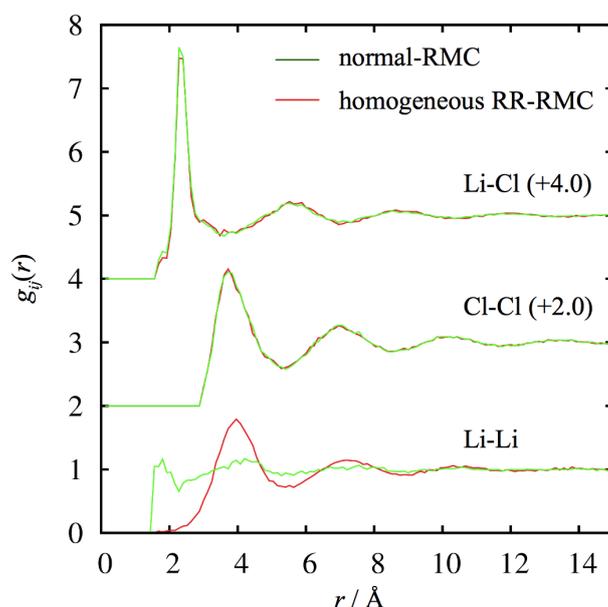
homogeneous RR-RMC の成功は、Na-Na あるいは Cl-Cl 間のクーロン反発力を擬似的な反発力で描写することが可能であるためと考えられる。この事実は、本来原子の電子雲に起因する反発力を描写する RR を、反発力一般へと拡張できることを示唆している。多成分系への適用範囲を広げるという意味で、homogeneous RR-RMC の導入は非常に重要である。

RR の導入により部分構造、特に最も重み因子の小さい Na-Na 関連の非物理的構造の排除に成功した。従来の RMC modeling では非物理的構造の排除は実現し得なかったため、多成分系の微視的構造構築に対する画期的手法であることが示されたと言える。

#### 4. 4. 4 熔融 LiCl に対する RR-RMC modeling

前節の熔融 NaCl に対する homogeneous RR-RMC の有効性から、熔融 LiCl に対しては normal-RMC と homogeneous RR-RMC を実行した。

Fig. 4. 10 は RMC modeling から得られた  $g_{ij}(r)$ を示している。熔融 LiCl では、Cl-Cl および Li-Cl 関連の重み因子が大きいため、RMC modeling



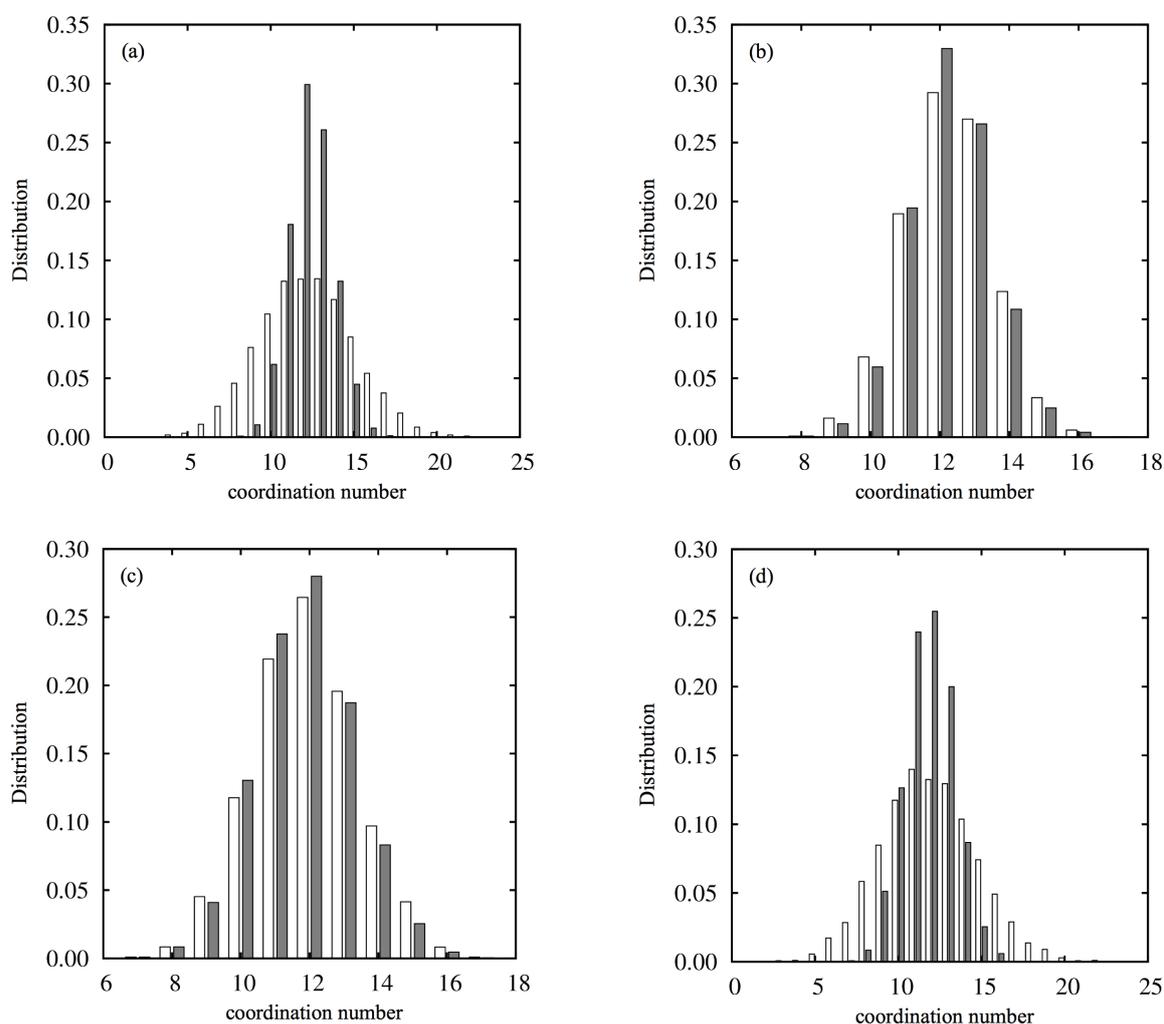
**Fig. 4.10** 熔融 LiCl に対する normal-RMC および homogeneous RR-RMC から得られた部分二体分布関数  $g_{ij}(r)$  の比較。

の手法によらずそれぞれ類似の  $g_{ij}(r)$  の形状を示した。normal-RMC では、最も重み因子の小さい部分構造である Li-Cl 相関に非物理的構造が出現した。一方 homogeneous RR-RMC では、 $g_{\text{Li-Li}}(r)$  が  $g_{\text{Cl-Cl}}(r)$  と類似の形状を示した。本計算には最近接原子間距離あるいは RR 以外に原子構造の制約・仮定を課していないため、同種イオンの  $g_{ij}(r)$  の類似の傾向は注目すべき結果の一つである。

2 つの RMC modeling により得られた 3 次元構造は、 $g_{\text{Cl-Cl}}(r)$  および  $g_{\text{Li-Cl}}(r)$  がほぼ同様なものであった。これらの得られた部分構造がどれほど異なるのかは調べられる必要がある。Fig. 4.11 は Li イオンあるいは Cl イオン周囲の Li イオン、Cl イオンの配位数分布を示している。同種原子は 5.2 Å 以内、異種原子は 2.9 Å 以内の原子数を配位原子と見なした。Li イオン周囲の Li イオンの配位数分布幅は、RMC modeling の手法により大きな差が見られた。これは、 $g_{\text{Li-Li}}(r)$  の形状が normal-RMC および homogeneous RR-RMC で大きく異なっているためである。normal-RMC により得られた非常に幅の広い配位数分布は、Li イオン分布の疎密の現れである。homogeneous RR-RMC では配位数分布幅が狭くなるため、原子分布の均一化が起こっているものと予想される。

Cl イオン周囲の Cl イオンおよび Li イオン周囲の Cl イオン配位数分布は、手法に関わらず大きな変化は見られなかった。一方で Li イオン周囲の Cl イオンでは、normal-RMC で幅広の配位数分布が得られた。これは、Cl イオンの原子配置には大きな相違がなく、Li イオンの配置のみ整列されていることに相当する。

RR の導入により、原子の配置の均一化を促進する働きが得られる。溶融 LiCl では、主に Li イオンの原子配置が整列されることが確認できた。



**Fig. 4.11** 溶融 LiCl に対する normal-RMC (白枠)および homogeneous RR-RMC (影付枠) から得られた 3 次元原子配置の配位数分布。(a) Li 原子周囲の 5.2 Å 以内の Li 原子配位数。(b) Cl 原子周囲の 5.2 Å 以内の Cl 原子配位数。(c) Li 原子周囲の 2.9 Å 以内の Cl 原子配位数。(d) Cl 原子周囲の 2.9 Å 以内の Li 原子配位数。

すなわち、RR は重み因子の最も小さい相関に対し優先的に影響を与えることが明らかとなった。また、 $g_{\text{Cl-Cl}}(r)$  および  $g_{\text{Li-Cl}}(r)$  は計算手法による目立った相違が見られないものの、配位数分布の形状等が変化する。RR の導入により、実験値へのフィッティングを満たしながらより合理的な構造を模索することが可能になる。

## 5. 総括

本論文では RMC modeling の適用例として液体カルコゲンに対する詳細な構造解析と、従来の RMC modeling の問題点を解決する新しい手法である Repulsive Restriction について述べた。

高温・高圧条件の下半導体-金属転移を示す液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対してエネルギー分散型 X 線散乱実験を実施し、構造因子  $S(Q)$  を得ることに成功した。構造因子から、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の半導体-金属転移領域で中距離領域に渡る構造変化が起こっていることが示唆された。また、Fourier 変換により得られる二体分布関数は第 1 ピークの高さが転移温度付近で激しく変化した。得られた構造因子を用いた RMC modeling を実施し、3 次元構造モデルを得た。構造モデルに対し Delaunay 分割を実行し、void 構造解析を行った結果、系内に S-、 $L_1$ -、 $L_2$ -void の 3 種の void が存在することが確認された。S-void は螺旋鎖内 4 原子からなる void であり、温度上昇に伴い減少する傾向が見られた。これは、螺旋鎖の形状変化、例えばジグザグ鎖への変化を示唆している。また、大半径を有する  $L_2$ -void は温度上昇に伴い増加するが、半導体-金属転移温度で急激な減少を示す。この変化は、熱膨張により鎖間に大きな空隙、すなわち  $L_2$ -void が出現するが、転移温度において  $L_2$ -void を満たす環状 Se, Te 分子が出現すると帰属された。

RMC modeling は液体カルコゲン混合物に対する例のように、散乱実験から得られるデータの詳細な解析を可能にするが、最近接原子間距離に起因する非物理的な局所構造を含むという欠点があった。これを解決するための新しい手法が RR である。RR の導入により、原子間に擬似的な反発力を生じさせる。この擬似的反発力の正当性は、原子対の近接に伴う反発力の挙動により説明される。

RR を導入して得られる 3 次元配置は、剛体球ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションの結果と比較して原子分布が均一化している。すなわち、系内に疎密の少ない原子配置を構築する傾向にある。また、適

当な  $l_{\max}$  の指定により Lennard-Jones ポテンシャル Monte Carlo シミュレーションと類似の  $g(r)$  を持つ 3 次元構造を構築することが可能である。

RR を導入しても、RMC modeling のフィッティングが悪くなることはなかった。そのため、RR-RMC は最近接原子間距離に関する構造を避けながら RMC フィッティングを行う性質を持つ。RR-RMC により得られる 3 次元配置は、normal-RMC のものよりも原子分布の均一化が見られた。これは配位数分布の幅の狭まりとして現れる。

RR の効果が最も顕著に現れるのは多成分系に対する RMC modeling である。本来複数の散乱データが必要である熔融 NaCl および熔融 LiCl の RMC modeling を、単一の散乱データのみを使用して実施した。RR の導入により、normal-RMC でほとんどの場合に出現する部分構造への非物理的構造を排除することに成功した。さらに、normal-RMC においてほとんど見られなかった  $g_{\text{Na-Cl}}(r)$  の振動が出現した。その振動の位相は同種原子対である Na-Na あるいは Cl-Cl の相関と逆位相となった。この結果は、熔融塩の部分構造としては合理的なものである。熔融 NaCl では、RR-RMC により  $g_{\text{Na-Cl}}(r)$  の第 1 ピークに小ピークが出現した。これは、実験値が示す Na-Cl の平衡距離と Na-Cl 間に働く擬似的反発力による Na-Cl の平衡距離が同一でないために起こる。homogeneous RR-RMC により、この小ピークを減少させることに成功した。その結果、より実験値に近い構造を得ることができた。

熔融 LiCl に対しても RR の導入は良好な影響を与えた。normal-RMC で見られた Li-Li 対の非物理的構造は、RR により消失することを確認した。Cl-Cl および Li-Cl 相関の  $g_{ij}(r)$  は RR の導入による変化を見せなかった。しかしながら、Cl イオン周囲の Li イオン配位数の分布幅に大きな影響が見られた。そのため  $g_{ij}(r)$  の大きな変動が見られずとも、RR の導入はより合理的な 3 次元配置の構築に寄与するものと考えられる。

RMC modeling の 3 次元構造モデル構築は、1 次元構造情報を用いて行われるために、しばしば構造データの情報不足に関わる指摘を受ける。

これは、RMC modeling が持つ根源的な問題であると認識している。今後、RMC modeling による構造解析手法が発展を遂げるためには、構造データの次元の相違による情報の不足を補うための汎用的な方法が開発されなければならない。従来の配置制限手法は、与えられる多数の解、すなわち原子配置の中で、最も望ましいと考えられる構造を得るための方法である。一方、本論文で述べた RR は原子配置としては現実的ではない構造を排除することを目的とした手法であり、各々真の解を得るためのアプローチが異なる。また、RR は移動粒子の移動領域そのものを変更するという従来の配置制限手法にはないエッセンスが含まれる。RR の開発は RMC modeling の適用範囲の拡張という意味で非常に重要な意味を持つ。しかしながら、RR の適用例はまだ少数に留まっている。そのため、幾多の系、例えば共有結合ネットワークを有する系や分子液体等への利用を通じ、RMC modeling のより汎用的な手法への改良を望む。

## 謝辞

本研究に際し、様々なご指導を頂きました丸山健二准教授に深謝致します。特に、私を学術的興味のある液体構造研究の分野へ導いていただき、誠に感謝致しております。本論文の作成にあたり、本研究に関する詳細な議論を交わし、貴重な御意見を提示頂いた梅林泰宏教授、大鳥範和教授、生駒忠昭教授に感謝致します。液体カルコゲンの高圧条件下 X線散乱測定の実施を実現できたのは、単結晶サファイアセルと高圧容器の提供および SPring-8 での実験の協力を頂いた広島大学乾雅祝教授、梶原行夫助教のおかげです。J-PARC における中性子散乱実験の実施の際には、川北至信研究員の多大なご協力を頂きました。遠藤裕久京都大学名誉教授、星野英興弘前大学名誉教授のお二方には、数回の討論会を通じ、金属-非金属転移を起こす一連の系に関する詳細な解説を頂きました。大変感謝致します。そして、常日頃研究に関する議論を交わし、研究の補助を担当していただいた当研究室の学生の皆さんに、感謝申し上げます。

## References

- [1] Guinier A 1963 *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover publications
- [2] Cusack N E 1988 *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*, Adam Hilger
- [3] McGreevy R L and Pusztai L 1988 *Mol. Sim.* **1** 359
- [4] Gurman S J and McGreevy R L 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 9463
- [5] Hensel F and Warren W W Jr. 1999 *Fluid Metals*, Princeton University Press
- [6] Hoshino H and Endo H 1987 *J. Phys. Soc. Japan* **56** 225
- [7] Hosokawa S, Yamada S and Tamura K 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **156-158** 708
- [8] Thurn H and Ruska J 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **22** 331
- [9] Takimoto K and Endo H 1982 *Phys. Chem. Liq.* **12** 141
- [10] Yao M, Suzuki K, Hoshino H and Endo H 1980 *J. Physique Colloq.* **41** C8-28
- [11] Montero F, Barrue R and Perron J C 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **77/78** 1351
- [12] Seyer H-P, Tamura K, Hoshino H, Endo H and Hensel F 1986 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** 587
- [13] Hoyer W, Thomas E and Wobst M 1975 *Z. Naturf. a* **30** 1633
- [14] Bellissent R and Tourand G 1980 *J. Non-Cryst. Solids* **35/36** 1221
- [15] Tamura K, Inui M, Yao M, Endo H, Hosokawa S, Hoshino H, Katayama Y and Maruyama K 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 7495
- [16] Lomba E, Katcho N A and Otero-Diaz L C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 134201
- [17] Mauro J C and Vershneya A K 2005 *Phys. Rev. B* **62** 3709
- [18] Evans R 1990 *Mol. Sim.* **4** 409
- [19] McGreevy R L 1995 *Nucl. Instr. and Meth. A* **354** 1-16
- [20] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H and Teller E 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1087
- [21] McGreevy R L 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** R877

- [22] Evrard G and Pusztai L 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S1
- [23] Gereben O, Jóvári P, Temleitner L and Pusztai L 2007 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9** 3021
- [24] Cliffe M J, Dove M T, Drabold D A and Goodwin A L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 125501
- [25] Gereben O and Pusztai L 2012 *J. Chem. Phys.* **135** 084111
- [26] Morita H, Kohara S and Usuki T 2009 *J. Mol. Liq.* **147** 182
- [27] Gereben O and Pusztai L 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 2285
- [28] Biswas P, Tafen D N, Inam F, Cai B and Drabold D A 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 084207
- [29] Tamura K and Inui M 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** R337
- [30] Tamura K, Inui M and Hosokawa S 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 144
- [31] Chan S L and Elliott S R 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4423
- [32] Hiwatari Y, Saito T and Ueda A 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 6044
- [33] Maruyama K, Endo H and Hoshino H 2007 *J. Phys. Soc. Japan* **76** 074601
- [34] Maruyama K, Endo H and Hoshino H 2008 *J. Phys. Soc. Japan* **77** 034603
- [35] Maruyama K, Endo H, Hoshino H and Hensel F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014201
- [36] Petkov V and Yunchov G 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 1869
- [37] Kirchoff F, Kresse G and Gilan M J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10482
- [38] Sato S and Maruyama K 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 454208
- [39] Yarnell J L, Katz M J, Wenzel R G and Koenig S H 1973 *Phys. Rev. A* **7** 2130
- [40] Edwards F G, Enderby J E, Howe R A and Page D I 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 3483
- [41] Biggin S and Enderby J E 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** L305
- [42] Van Artsdalen E R and Yaffe I S 1955 *J. Phys. Chem* **59** 118
- [43] Howe M A and McGreevy R L 1988 *Philos. Mag, B* **58** 485
- [44] McGreevy R L and Howe M A 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 9957