

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 佐藤 慧  
 学位 博士 ( 理学 )  
 学位記番号 新大院博 (理) 第 383 号  
 学位授与の日付 平成 26 年 3 月 24 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 博士論文名 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

論文審査委員 主査 准教授・丸山 健二  
 副査 教授・大鳥 範和  
 副査 教授・生駒 忠昭  
 副査 教授・梅林 泰宏

博士論文の要旨

本申請論文は、液体等の不規則系物質の構造解析の発展のために、X 線・中性子線散乱スペクトルから 3 次元構造モデルを構築することができる手法である逆モンテカルロ (RMC) 法を共有結合を有するためこれまで適用困難であった液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  に対してもモデル生成を可能とし、その半導体-金属転移における構造解析を行ったこと、および RMC 法の応用範囲を広げるためのあたらしい手法の開発を行った結果について記述している。

まず、長距離秩序を持たない構造不規則系である液体に対する中性子あるいは X 線散乱実験に関する説明およびその散乱スペクトルから構造情報を導出する方法を解説している。構造不規則系では回折ピークが現れないため、得られる情報が極端に少なく 1 次元の情報のみ得られることなどを説明した。

次に、本研究の中心的手法である RMC 法について原理および従来の手法、その特徴や問題点などについて詳しく解説した。RMC 法では原子の 3 次元座標を得ることで、これまで不可能であった構造の可視化や立体的な構造の検討などが可能となった。一方、実験データが不十分であったり精度不足の場合、物理的には考えにくい構造が出現することが多い。特に最小限度付近の原子間距離をもつペアが多く出現する。本研究ではこの現象を取り除くため、原子間に擬似的に斥力を作用させる手法 (repulsive restriction (RR)) を開発した。実際には RMC 法において原子移動を行う際の移動可能な領域を制限することで実現している。

第 1 部に、RMC 法の適用例として液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  について解説している。16 族のカルコゲン元素 (セレン Se、テルル Te) は結晶および液体状態において 2 配位共有結合による螺旋鎖構造で存在する。液体 Se は融点直上において半導体に相当する電気伝導度を示すが、温度・圧力の上昇に伴い、電気伝導度は 5 桁も上昇し半導体-金属転移は生じる。この際液体の体積が収縮する傾向が観測されており構造変化の実験的確認が期待されている。そこで SPring-8 の白色 X 線を用い、液体  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  の X 線散乱実験を実施した。得られたデータ

に基づき RMC 法による構造解析を行った。散乱実験から得られた構造因子  $S(Q)$ からは、中距離領域における構造変化が示唆された。そこで、中距離における構造解析を行うために Delaunay 分割に基づく void 構造解析を行った。その結果、螺旋鎖内に存在する S-void、隣接鎖間に存在する L1-, L2-void を分類できた。S-void は半導体-金属転移領域に至るまで減少し、螺旋鎖の形状変化を見出した。一方、大半径を有する L2-void は転移領域までに増加し続けるが、金属転移後に急激な減少を起こす。この変化は、転移領域に存在する大きな空隙を満たす環状 Se,Te 分子が新たに生じると帰属された。これらの挙動は、実験的に観測されている転移領域における体積収縮傾向と矛盾しない。

第 2 に、新手法 RR の有効性を確かめるために液体 Ar 等いくつかの系に対してこの技法を実行した。その結果、液体 Ar については RR を課すことにより原子対の自発的な分離と非物理的構造の排除が確認された。また RMC 法から得られる配位数分布は RR を課すことにより分布幅が狭まることが確認された。一般的な RMC ではランダムな配置が生じるが、RR 法により乱雑さが制限されこれまでの他の方法と整合した結果が得られることが示された。また、熔融 NaCl 等の多成分系についても、RR の導入により、部分二体分布関数が同種・異種イオン対で互いに逆位相を示すものとなり、より妥当な部分構造が得られた。

### 審査結果の要旨

本学位申請論文は、液体の構造解析法として発展している逆モンテカルロ(RMC)法をあたらしい対象に適用するための新手法の開発とその評価についてまとめたものである。現在では RMC 法は多くの液体研究で用いられているがその手法に起因する種々の問題が指摘されてきた。本論文において、その問題のうち非等方性の液体である  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  への適用および、原子配列に見られる物理的に不合理な配置を排除する手法の開発を行っている。これらの内容は、RMC 法とその問題を深く理解しアルゴリズムそのものを改良することにより実現している。これらの結果は RMC 法のみならず液体構造の研究に深く寄与すると考えられる。

よって、本論文は博士論文として十分価値のあるものと判定した。