

論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻 共生要素科学 講座

氏名 村上 隼



論文題目 逆モンテカルロシミュレーションによる共有結合性ガラスネットワーク構造解析

カルコゲナイドガラスはその様々な機能性の研究に比べ構造の解明は遅れている。GeSe₂ガラスはGeカルコゲナイドガラスにおける典型的なガラスの一つであり、回折実験などによりその短距離構造はGeSe_{4/2}四面体ユニットと明らかになっている。一方、第二近接以降の中距離構造についてはさまざまな分子シミュレーションによる研究が行われてきた^{[1][2]}が、未だはっきりとはしていない。逆モンテカルロ法(以下RMC法)によるシミュレーションは、セル内で原子をランダムに動かすことにより回折実験を再現することで三次元構造を再現することが出来る。本研究では代表的なカルコゲナイドガラスであるGeSe₂ガラスについて、高エネルギーX線回折及び中性子回折実験を行い、得られた構造データに対しRMCシミュレーションを行うことで、ガラス中に存在する中距離ネットワーク構造について、詳細な解析を試みることを目的とする。

ガラス試料は目的の組成となるように出発物質(純度99.99%)を調整し、電気炉で1000°Cまで加熱、24時間以上放置して溶融させた後、氷水浴で急冷させることにより作成した。高エネルギーX線回折及び中性子回折実験により得られた構造因子S(Q)について、高Q領域まで振動が残る高精度のデータが得られた。最初RMCシミュレーションは、ランダム配置を初期配置としておこなったが、Ge-Ge相関を十分な精度で再現するのが困難であった。このことから、ガラス中におけるGe原子の配置に強い規則性があることが示唆される。そこで、もともと規則性をもつGeSe₂結晶の構造^[3]を初期配置としてシミュレーションをおこなった。その結果得られた構造因子S(Q)は実験値をよく再現した(図1)。また部分構造因子S_{αβ}(Q)は、Petriら^[4]により報告されている中性子同位体置換(NDIS)法によるFaber-Ziman型部分構造因子S_{αβ}(Q)やBathia-Thornton型部分構造因子S_{nm}(Q)やS_{cc}(Q)を良く再現した。また第一、第二配位圏におけるそれぞれの相関における構造パラメータは従来の中性子回折実験^[5]やNDISの結果と良く一致し、結果の妥当性を示した。

RMCシミュレーションから得られたGeSe₂ガラスの三次元原子配列をもとに、ガラス中の短距離秩序について解析を行った。その結果、基本構造ユニットは従来の研究と同様に、GeSe₄四面体であることを示した。ここで第一配位圏内には結晶には存在しないhomo-polar bondが存在し、四面体ユニットが崩れたものもあることを示した。それらのユニットはSe原子を頂点共有または陵共有をしてネットワークを形成する。陵共有の割合は41%であることが三次元原子配置のring解析から得られた。これは結晶において陵共有の割合が50%であるという値に近く、構造に結晶の雰囲気を残していることが窺われる。

さらに中距離以降の構造について解析を行った。角度分布の変化を調べた結果、Ge-Ge-Ge角度分布で5.8 Åから6.1 Åにおいて一定の秩序の存在を示した。このことから、FSDPIに対応する秩序は

Ge原子同士の相関におけるこの範囲の秩序ではないかと考えられる。またガラス中における最近接 Ge-Se相関より形成されるring分析をおこないGeによる何員環がどれだけ出来ているかを確認した (図2)。その結果得られたリングサイズの分布は2~3および8~9員環であった。これは結晶GeSe₂におけるリングサイズの分布に近い。さきほどFSDPの秩序に帰属された5.8~6.1 Åの範囲でのGe-Ge相関がどこに分布するかを確認したところ、半数が8~9員環に参加するGe原子同士の相関に対応した。以上のことからGeSe₂ガラス中に存在する8~9員環がFSDPに対応するネットワーク秩序を作り上げるものと考えられる。ring分布は同じ化学両論組成の酸化物ガラスとは異なる傾向を示すことから、カルコゲナイドガラスと酸化物ガラスとの結合性の違いがネットワーク秩序の違いの一因ではないだろうかと思われる。

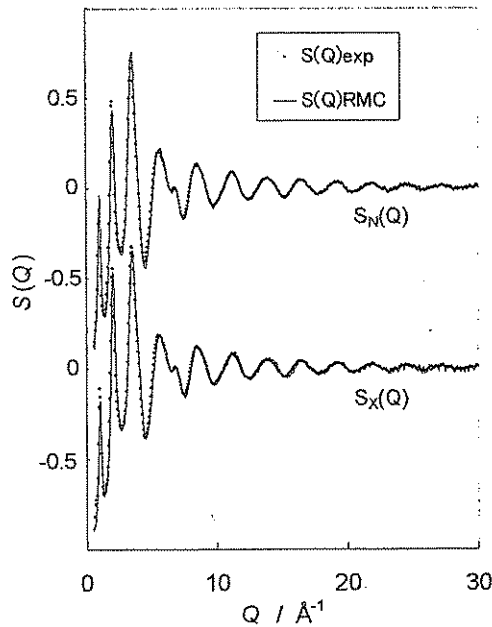


図1 回折実験より得られた構造因子 $S(Q)$ と結晶構造を元にしたRMCシミュレーションにより得られた構造因子 $S(Q)$

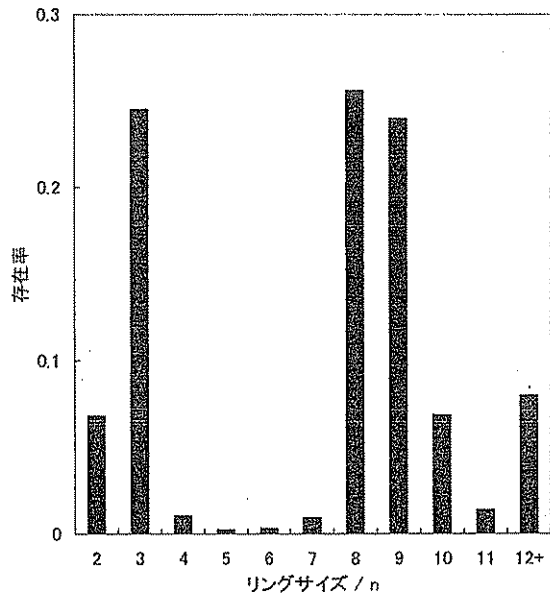


図2 RMCシミュレーションより得られた三次元原子配列から計算されたGe-Se相関より形成されるリングサイズ

【参考文献】

- [1] P. Vashishta, R.K. Kalia I. Ebbsjö, Phys. Rev. B 39 (1989) 6039-6047.
- [2] M. Cobb, D.A. Drabold, R.L. Cappelletti, Phys. Rev. B 54 (1996) 12162-12171.
- [3] G. Dittmar, and H. Schäfer, Acta Crystallogr. Sect. B 32 (1976) 2726-2728.
- [4] I. Petri, P.S. Salmon, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2413-2416.
- [5] S.Susman, K.J. Volin, G. Montague, D.L. Price, J. Non-Cryst. Solids 125 (1990) 168-180.

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻 共生要素科学 講座

氏 名 村上 穰



論文題目 逆モンテカルロシミュレーションによる共有結合性ガラスのネットワーク構造解析

Although many kinds of structural studies for chalcogenide glasses have been performed in relation with their physical properties, the intermediate-range structure of these glasses is not yet fully understood. Therefore the structure of covalently bonded network glasses is investigated in detail, through the example of GeSe_2 , using a combination of experimental and computational tools. Experimentally, neutron and high-energy X-ray diffraction measurements have been carried out on glassy GeSe_2 . Reverse Monte Carlo modeling, employing the GeSe_2 crystal structure^[1] as a computational starting point, reproduces well the partial structure factors obtained from a previous neutron diffraction with isotopic substitution (NDIS)^[2]. Structural parameters obtained from this study are consistent with previous diffraction studies^{[2][3]}. These facts indicated that this simulation is good quality. The analysis of this results indicated that the basic structural units of glassy GeSe_2 is GeSe_4 tetrahedra which have homo-polar bond. These structural units are both corner sharing (CS) and edge sharing (ES) in this glass and 41% of the Se is in ES tetrahedra. The analysis of the Ge-Ge-Ge angular distribution function showed that atomic structural ordering between 5.8 Å to 6.1 Å which correspond with the first sharp diffraction peak and the intermediate-range ordering. The analysis of the ring size distribution shows small (2 and 3-fold) and large (8 and 9-fold) rings are in GeSe_2 glass, and Ge-Ge correlations between 5.8 Å to 6.1 Å are in large rings. Oxide glasses, such as SiO_2 or GeO_2 , have mainly 6-fold rings and smaller intermediate-range order. The difference of bonding between the chalcogenide glass and oxide glass should make the different size ring and different intermediate-range ordering.

References

- [1] G. Dittmar, and H. Schäfer, Acta Crystallogr. Sect. B **32** (1976) 2726-2728.
- [2] I. Petri, P.S. Salmon, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2413-2416.
- [3] S.Susman, K.J. Volin, G. Montague, D.L. Price, J. Non-Cryst. Solids **125** (1990) 168-180.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19 年 2 月 13 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

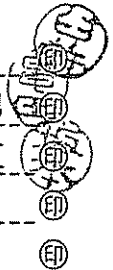
主 査 臼 杵 毅

副 査 亀 田 恭 男

副 査 坂 本 政 臣

副 査 _____

副 査 _____



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 地球共生圏科学専攻

氏 名 村上 穰

2. 論文題目 (英文の場合は、その和訳を併記すること。)

逆モンテカルロシミュレーションによる共有結合性ガラスのネットワーク構造解析

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 19 年 2 月 5 日

場 所 理学部 27 番教室

4. 審査年月日

論文審査 平成 19 年 1 月 26 日 ~ 平成 19 年 2 月 2 日

最終試験 平成 19 年 2 月 5 日 ~ 平成 19 年 2 月 5 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合 格

(2) 最終試験 合 格

6. 学位論文と審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	地球共生圏科学専攻	氏名	村上 穰
学位論文の審査結果の要旨			
<p>Ge-Se系ガラスは、ネットワーク形成ガラスの代表的な系であり、これまでに短距離構造の実験的研究は進んできたものの、第二近接以降の中・長距離構造については、その複雑さから解明が遅れている。また、分子動力学 (MD) や第一原理 MD などのシミュレーション法により、GeSe₂ ガラスの中・長距離ネットワーク構造に関する研究も多数試みられているが、実験データの再現性に乏しく、信頼性の高い三次元構造の構築には至っていない。本研究では、この GeSe₂ ガラスに着目し、高輝度X線および中性子線を用いた高精度回折実験データの取得と、それを用いた逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションの実行により、これまでは成功していないガラス内の中・長距離ネットワーク構造の詳細な解析を試みることを目的としている。</p> <p>1章では、カルコゲナイドガラスに対して行われた数々の実験的研究及びシミュレーション研究の結果を概説した上で、本研究の目的や意義、概要について述べている。</p> <p>2章では、本研究で用いた高輝度高エネルギーX線回折実験、中性子回折実験およびRMCシミュレーション法の原理、具体的な実験方法について詳しく述べている。</p> <p>3章では、回折実験データのデータ処理法や本系に対するRMCシミュレーションの具体的な実施方法についてまとめている。</p> <p>4章では、回折実験データをもとにした定量的構造パラメータ解析、およびRMCシミュレーションによる三次元構造の構築結果について詳細に報告している。まず、高エネルギーX線および中性子線回折実験により、シミュレーションを行う上で十分に精度の高いデータの取得に成功しており、また、定量的に解析された短距離構造パラメータも既報告値と完全に一致することを確かめている。その上で、ランダム配置及び結晶 GeSe₂ 構造を出発構造とした RMC シミュレーションを実施し、特に結晶出発のシミュレーションにより、他の研究者によって唯一報告されている実験的部分構造因子を非常によく再現する三次元ガラス構造の構築に成功している。</p> <p>5章では、今回の研究によって得られた三次元構造データから、GeSe₂ ガラスの短距離および中・長距離ネットワーク構造についての詳細な解析を試みている。GeSe₂ ガラスの基本構造ユニットは GeSe_{4/2} 四面体であること、それらが corner 及び edge を共有し3次元網目構造を構築していること、それによって大小二種類の大きさの不均一な ring が出来上がっていること、そのうちの大きな ring を構成している Ge 原子同士の間隔が 6 Å程度に揃っていること、そして、そのことが本ガラス系に特徴的な中距離構造に対応し、構造因子中に FSDP と呼ばれるピークとして現れること、などを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文は、精密な実験と考察により、ネットワークガラス系の中距離構造に関する重要な新しい知見を多数与えている。学術的な価値は極めて高く、博士学位論文として十分に価値があると認められる。従って、本論文を博士 (理学) 学位論文として合格と判定する。なお、これらの研究成果は、すでに 2 編の国際学術論文に掲載され、2 件の国際会議を含む関連学会の場でも発表されており、高い評価を得ている。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>博士論文公聴会における質疑応答および個別面接諮問により、本分野における専門的学力、研究遂行能力、理解力など、博士 (理学) として必要とされる能力を十分に有すると認められたので、合格と判定する。</p>			