

## Si 基板上的 Te ナノ粒子の GISAXS 解析 GISAXS analysis of Te nanoparticles on Si substrate

中村将崇<sup>1</sup>、池本弘之<sup>1</sup>、南村亜登夢<sup>1</sup>、奥田浩司<sup>2</sup>

<sup>1</sup>富山大学・理学部、<sup>2</sup>京都大学・工学部

【目的】トリゴナル Te(t-Te)では、2 配位共有結合でできた Te 鎖が基本構造であり、Te 鎖が鎖間相互作用により平行に配置している。t-Te に比べると Te ナノ粒子では、鎖間相互作用が弱くなるのに対し、鎖内共有結合が強くなる [1]。本研究の目的は、階層性を持つ Te がナノ粒子化した際の、ナノ粒子の形状、サイズ分布などを評価することである。GISAXS 解析から得られた Te ナノ粒子の外形・サイズについて報告する。

【実験】 Te ナノ粒子は、光学研磨した Si 基板の上に Te を薄く蒸着して作製した。ナノ粒子の粒径サイズは、Te 層の平均膜厚により制御している。GISAXS 測定は、PF-BL6A にて波長 1.5 Å、カメラ長 2m で行った。

【結果】 Te 層の平均膜厚 3nm 試料(Te3nm)の GISAXS パターン(入射角 0.2° )を、強度の対数表示で図 1(a)に示す。全体的に円弧状のパターンを示し、 $q_y$  方向への翼状の振動ピークや、 $q_z$  方向への縦長の振動が特徴的である。

GISAXS パターンは、散乱体の形状によって大きく変化する。そこで、まず種々のナノ粒子の形状を仮定したシミュレーションを行った。その結果、Te ナノ粒子の形状を図 1(c)のような Truncated Spheroid であると決定した。その後、図 1(a)に示す赤線に沿った GISAXS プロファイルに対して、非線形最小二乗法によるフィッティングを行ない粒子の直径・高さなどのパラメーターを求めた。Te3nm では、 $R_H$  が 9.2nm、 $R_V$  が 8.1nm、高さ  $H$  が 11.8nm である。サイズ分布は、Decoupling Approximation(DA)と仮定した。

得られた構造モデル・パラメーターで GISAXS パターンをシミュレーションした結果を、図 1(b)に示す。 $q_y$  方向への翼状の振動ピークや  $q_z$  方向の振動など、Te ナノ粒子の GISAXS パターンを再現している。

[1]H.Ikemoto,A.Goyo,T.Miyanaga, J.Phys.Chem.C115(2011) 2931-2937

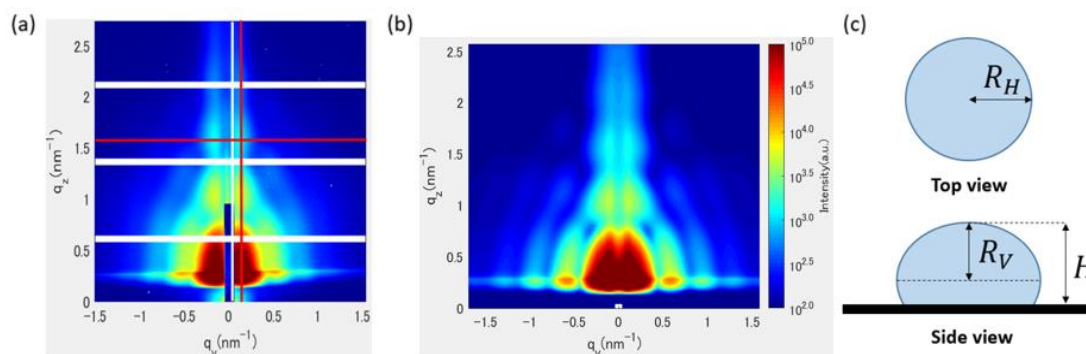


図 1 (a):Si 基板上的 Te 層平均膜厚 3nm の Te ナノ粒子の実験結果 (b):シミュレーション (c):Truncated Spheroid 模式図

## 高温高压下条件における塩化カリウム水溶液の構造 Structure of potassium chloride aqueous solution under high temperature and high pressure condition

曾我良枝<sup>1</sup>、吉田亨次<sup>1</sup>、山口敏男<sup>1</sup>、服部高典<sup>2</sup>  
1 福岡大理、2 JAEA J-PARC Center

水は常温常圧では高い比誘電率(78.54)をもつために、電解質は水溶液中では陽イオンと陰イオンに解離して水和イオンとして存在する。水和アルカリ金属イオンはイオン半径が増加するにつれて、その性質を構造形成イオン(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)から構造破壊イオン(Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)に変えるが、中間に位置する水和 K<sup>+</sup>イオンの構造や性質はまだ統一的な結論は得られていない。電解質溶液を高温高压状態にして水和イオンや溶媒水の構造変化を観察することにより水和イオンの性質を明らかにできる[1]。

本研究では、3 mol/kg KCl 重水溶液について J-PARC MLF の BL-11 PLANET にて 0.1 MPa, 25°C, 1 GPa, 25°C, 1 GPa, 250°C, 4 GPa, 250°C の熱力学条件で中性子回折測定を行った。得られた構造因子について二体ポテンシャル[2]を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリングを行い、水和イオンと溶媒水の二体分布関数、配位数分布、空間密度関数(3D 構造)の温度・圧力変化を考察した。

K-O 二体分布関数から、25°C, 1 GPa では K<sup>+</sup>の第一及び第二水和殻に顕著な変化は見られないが、250°C, 1 GPa で第二水和殻がほとんど消失した。これは、構造形成イオン Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>の構造とは異なる。また、K<sup>+</sup>の水和数も 0.1 MPa, 25°C で 6.1 ± 1.1、1 GPa, 25°C で 8.0 ± 1.1、1 GPa, 250°C で 8.0 ± 1.1 と圧力変化に伴い増加した。Cl-O 二体分布関数から、構造破壊イオンである Cl<sup>-</sup>イオンの水和数は 0.1 MPa, 25°C で 6.7 ± 1.2、1 GPa, 25°C で 13.7 ± 1.4、1 GPa, 250°C で 12.9 ± 1.4 と変化した。O-O 二体分布関数から、溶媒水の構造は 0.1 MPa, 25°C では四面体状氷構造であるが、1 GPa では 3, 6, 9 Å にピークが出現し、細密充填構造をとることがわかる。しかしながら、1 GPa でも O-D 二体分布関数の 1.8 Å にピークが存在することから水素結合は切断されずに大きく歪んでいることが明らかになった。

[1] 西野雅晃, 修士論文「1 GPa 下における塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム各水溶液の中性子回折と EPSR モデリング」、福岡大学、2018年3月。

[2] R. Mancinelli, et al. *J. Phys. Chem. B*, 111, 13570–13577 (2007).

## 非晶質金属 M90Zr10(M=Fe,Co,Ni)の構造解析

Structural analysis of amorphous alloys with composition dominated by single element

大志田達郎<sup>1</sup>, 川又透<sup>1</sup>, 杉山和正<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学 金属材料研究所

### [緒言]

非晶質合金における非晶質構造と材料特性の関係性は未だ不明瞭な点が多く, 安定性や機械的特性に影響を及ぼすと予想される中距離秩序, ナノスケールの密度および組成揺らぎを定量的に解析した研究例は少ない. 本研究では, AXS(Anomalous X-ray Scattering)と RMC(Reverse Monte-Carlo Simulation)により一成分の割合が高い非晶質合金の構造解析を行う.

### [実験]

Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> および Co<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 薄帯状非晶質合金は, 単ロール液体急冷法を用いて作製した. Fe, Co および Zr 元素の K 吸収端を対象とした AXS 測定を, 高エネルギー加速器研究機構の実験ステーション BL-7C で実施した. 実験から得られた環境干渉関数をもとに RMC シミュレーションを実施し, 非晶質構造の三次元構造モデルを作成し解析に供した.

### [結果および考察]

Fig. 1 に Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 非晶質合金における RMC シミュレーションの結果を示す. 計算から得られた RMC モデルは, DRP(剛体球充填)モデルでは説明できない各干渉関数の細部を十分に再現できており, 各元素周囲の情報を議論することが可能な非晶質構造モデルを得ることができた. RMC モデルにおける特徴的な構造として, 最近接領域における Zr-Zr 相関の明瞭な短距離化が観察された. Fig. 2 に示すように DRP モデルにおいて Zr-Zr 相関の部分二体相関の第一ピークはゴールドシュミット半径和(図中矢印)付近に観察されるが, RMC モデルにおける平均原子相関距離は 0.01nm 程度近距離側に観察される. このような同種元素間の原子間距離変化は, 従来の非晶質金属に見られない特徴である.

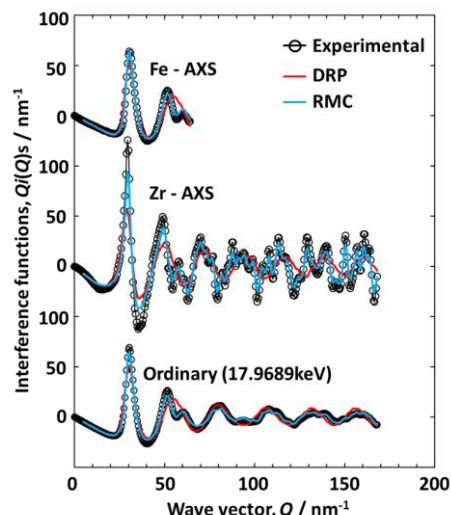


Fig. 1 Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 非晶質合金の平均および環境干渉関数.

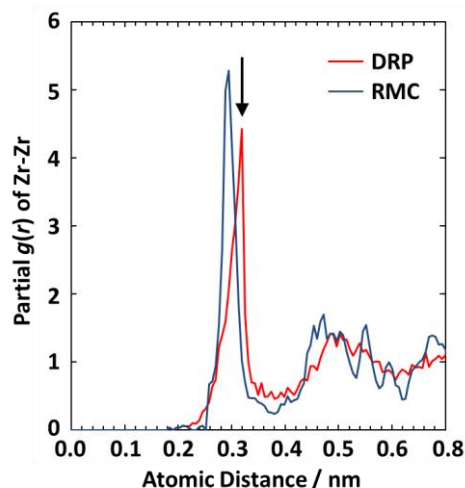


Fig. 2 Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 非晶質合金の DRP および RMC モデルにおける Zr-Zr 部分二体分布関数.

# ナノ粒子を分散した液体の集団ダイナミクスの 一般化ランジュバン解析 Generalized Langevin analysis for collective dynamics of nanoparticle-dispersed liquids

○吉田亨次<sup>1</sup>、山口敏男<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 福岡大理

金属や金属酸化物などのナノ粒子を均一に分散した液体はナノ流体と呼ばれ、熱伝導率や粘性が向上することが知られている。しかし、Maxwell-Garnett式等で予測される値よりも実測値が大きくなることが報告されており、溶媒分子の運動がナノ流体の物性に影響を与えていると考えられる。

これまでにX線非弾性散乱測定により、液体ベンゼンのフォノン測定を行い、一般化ランジュバン解析により液体の構造緩和等に関する情報を得た[1]。本研究では、銅ナノ粒子を分散させたエチレングリコールの動的構造因子に対して一般化ランジュバン解析を行った[2]。本研究で使用された銅ナノ粒子の平均直径は60 nmで、濃度は1.35 vol%である。

Fig.1 に示されるように、銅ナノ流体の干渉性散乱の動的構造因子は熱緩和(th)、速い緩和( $\mu$ )および構造緩和( $\alpha$ )から構成される。熱緩和の成分は比較的小さく、分子間振動に起因する速い緩和が非弾性散乱ピークの主成分であることが明らかになった。また、 $\omega = 0$  付近の準弾性散乱ピークは構造緩和が支配的である。ナノ粒子の添加により、熱拡散係数は増加し、速い緩和時間および構造緩和時間は減少した。

longitudinal current-current correlation function から集団ダイナミクスの励起エネルギーを求め、その  $Q$  依存性から高周波音速を求めると、ナノ流体の値は純液体よりも大きく、先に行われた damped harmonic oscillator モデル[3] の解析結果と一致した。ナノ粒子の添加により、溶媒のダイナミクスが変化することが示された。

[1] K. Yoshida et al., Chem. Phys. Lett. 680 (2017) 1–5. [2] K. Yoshida et al., Chem. Phys. Lett. in press. [3] K. Yano et al., J. Mol. Liquids 248 (2017) 468–472.

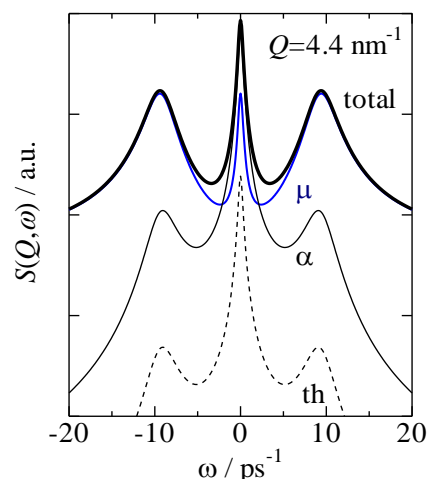


Fig. 1. Dynamical structure factor of Cu nanoparticle-dispersed ethylene glycol. The three thin lines indicate the spectra of the thermal(th), the fast( $\mu$ ), and the structural( $\alpha$ ) relaxations.