

α -S の S-K 端 XAFS の温度依存測定からわかった異常に強い S-S 結合

池本弘之¹, 宮永崇史²

¹ 富山大学理学部物理学科, ² 弘前大学理工学部数物科学科

Extraordinary Rigid S-S Bond of α -S through Investigation via Temperature-Dependent Measurements of S-K Edge XAFS

Hiroyuki IKEMOTO¹, Takafumi MIYANAGA²

¹Department of Physics, University of Toyama, ²Department of Mathematics and Physics, Hirosaki University

Abstract

結晶安定相 α -S の基本構造である 8 員環の局所構造を調べるために, S-K 吸収端 (2.472 keV) の透過 XAFS 測定を 10 ~ 300 K で行った。軟 X 線の吸収を抑え, さらに低温での測定を可能にするために, サンプルを真空中に置いて, 透過 X 線強度をフォトダイオードで検出した。8 員環を構成する共有結合の平均二乗相対変位を含めた全ての構造パラメータは温度変化せず, 3 次のキュムラントは実質的にゼロであった。このことから, S-S 共有結合は非常に強く, かつそのポテンシャルの対称性が高いことが明らかになった。

1. はじめに

カルコゲン原子 (S, Se, Te) は 2 配位共有結合で 1 次構造を構成し, さらにそれらが集積した 2 次構造をとる。この階層構造がカルコゲン群に独自の特徴をもたらす。常温常圧では, S は 8 員環を基本構造とした斜方晶系 S(α -S), Se と Te は 3 回らせん鎖を基本構造とした三方晶系 Se, Te (t-Se, t-Te) が安定相である [1]。1 次構造のリング間あるいは鎖間の相互作用は, S, Se, Te と原子番号が大きくなるにつれて強くなる。したがって, カルコゲン元素を系統的に調べることは, 基本構造間の相互作用の役割が大きいカルコゲン群の物性に関する有益な情報を与える。t-Se と t-Te の構造の温度変化については, これまでに研究がなされている。X 線回折 (XRD) により, t-Se では温度上昇に従って a 軸方向 (らせん鎖間方向) には膨張する一方で c 軸方向 (らせん軸方向) には収縮するが, ナノ結晶 Se では粒径が小さくなると a, c 軸の両方とも膨張することが報告されている [2, 3]。t-Te の構造についても古くから研究されてきたが, そのナノ粒子は近年新しい機能を有する電子材料や光学材料として研究が進められており, さらに 1 次元や 2 次元状態での構造や物性が XRD や透過型電子顕微鏡などで研究されている [4]。これらに対し, α -S の構造の温度変化についての研究例はわずかである。最近, XRD と第一原理計算を用いて, α -S の格子熱膨張と異方性原子変位の温度依存性の研究が行われた。XRD の結果は, 格子定数および異方性原子変位が温度とともに大きくなるが, 8 員環内の S-S 結合距離は変化しないことを示している。これらは, 第一原理計算の結果と良い一致を示している [5]。

X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析は, XRD などの回折手法と並ぶ重要な構造解析の手法である。XRD と比較すると, XAFS 法は局所構造探索に強く [6], 選択した元素周辺で個別の元素との原子相関を明らかにできるアドバンテージがある。さらに広域 XAFS (EXAFS) 解析から得られる, 原子間距離の平均二乗相対変位 (MSRD) の温度依存性を解析することにより, 選択した元素間の原子相関の強さを求めることができる [6]。これらのことは, 強い 1 次原子相関と弱い 2 次原子相関が共存するというユニークな階層性を持つカルコゲンの構造研究において, それぞれの原子相関, さらには 1 次構造と 2 次構造の関係を検討するのに有用である。これまでのカルコゲン元素に関する EXAFS 解析により, t-Se では温度の上昇に伴って共有結合長が短くなることや [7], 融解時に Se や Te の共有結合長が短くなることなど, 多くの物質とは異なる構造変化が明らかになっている [8]。また, モルデナイトやカーボンナノチューブに包摂された Se 孤立鎖や Te 孤立鎖では, 鎖間相互作用の消失により, 共有結合長が短くなり, その結合力が増加することがわかった [7, 9, 10]。さらに, MSRD の温度解析から Se の共有結合の強さが Te よりも強いことも確認された。

このように, カルコゲンの中でも Se や Te については理解が進んできているが, S についての温度変化に関する研究例は少ない。 α -S の XRD の温度変化に関しては報告されているが, XAFS 解析のアドバンテージを生かした温度変化に関する研究は, XRD とは異なる情報を与えることが期待される。例えば, EXAFS 解析により得られる MSRD の温度解析から, α -S の基本構造である 8 員環

の共有結合の強さを評価できる。しかしながら、これまでは低温領域を含む温度変化の測定が行われてこなかった。低温での S-K 端の XAFS 測定が難しいのは、S-K 端 (2.472 keV) のエネルギーが放射光においてもテンダー領域と呼ばれように X 線強度が弱く、さらに低エネルギーであるがゆえに空気をはじめとした物質による X 線の吸収を無視できないからである。したがって、低エネルギーの X 線の吸収を極力排除するために、He ガスや真空中などの特殊な環境下で S-K 端の XAFS 測定は行われる。これまでのところ、現実的な測定法として、He ガスを試料の周りに流す転換電子収量 (CEY) 法 [11, 12]、あるいは試料を真空中に設置する電子収量法や、蛍光収量法がよく用いられてきた。特に CEY 法は、S を含む材料に対して優れた結果をもたらし、S 混合化合物の重要性から材料科学と産業に貢献している [13]。しかし、試料の周りに He ガスを流す CEY 法では低温の XAFS 測定は無理である。通常よく用いられる電流検出による電子収量測定では低温測定が可能であるが、EXAFS 領域でシグナルのバックグラウンドが差し引きにくいなど、詳細な構造解析に必要な高波数領域にわたっての良質な X 線吸収スペクトルを得ることが難しい。これらの電子収量法ではなく蛍光法が用いられる場合もあるが、S 原子の自己吸収効果を防ぐためにサブミクロンオーダーの非常に薄い試料が必要であり、サンプル調製が困難である。

このような状況のもと、最近我々は透過法により低温から室温までの S-K 吸収端の XAFS 測定を行って、 α -S の共有結合の強さに関する興味深い結果を得た [14]。この際に、我々は良質な XAFS データを得るための原点に立ち帰って透過法による S-K 端の XAFS 測定の可能性を、さらに低温で測定するために真空中での測定を検討した。 α -S を真空中に置いた場合に想定される X 線光路上の、 α -S、基板のカーボン、窓材のカプトン膜などの X 線透過率を計算した結果、透過法測定が可能であると判断した。さらに X 線吸収を抑えるために窓材がないフォトダイオード (PD) を用いて、透過 X 線強度を検出した。これらの工夫により、低温から室温にわたる温度領域で XAFS 測定に成功し、 α -S の構造パラメータの温度依存性を初めて求めることができた [14]。本レポートでは、この研究について、特に測

定手法を詳細に紹介し、 α -S 中の S-S 共有結合の特徴を明らかにしたうえで、同族の t-Se 及び t-Te と比較して議論する。

2. 実験と解析方法

透過 XAFS 測定において S 試料の最適厚はエッジジャンプが 1 になる約 3 μm であるが、バルク S からこのように薄くて一様なサンプルを切り出すのは困難である。そこで、真空中 (3.0×10^{-6} Torr) で多層カーボンナノチューブシート (MWCNT, 厚さ 0.6 ~ 4 μm の範囲) 上に硫黄 (純度 99.999%, NewMet) を薄く堆積させた薄膜を試料とした。吸収端のエッジジャンプから得た測定に用いた S サンプル厚は 3.4 μm である。MWCNT を薄膜基板として選んだのは、測定エネルギー領域での X 線透過率が高く、また自立膜として容易に入手できるからである。蒸気圧の高い硫黄が真空中で蒸発するのを防ぐために、試料をカプトンフィルム (厚さ 7.5 μm) で覆った。しかしながら、この薄膜が α -S である保証はない。結晶系の同定は XRD で行うのが基本であるが、試料厚が薄いためにブラッグピークを観測できなかった。そこで、次善の策として Raman 測定 (日本分光 NRS7100, 励起光 532 nm) を行い、 α -、 β -、 γ -S の Raman スペクトルと比較した [15]。それぞれの結晶系の特徴的なピークと比較した結果、我々が作製した S 薄膜は α -S であると判断した。PD を用いた透過法で適切なデータが得られているかを検証するために、S-K 吸収端測定での標準的な手法である CEY 測定を室温で行った。CEY 法の試料は硫黄粉末 (純度 98%, 和光純薬工業株式会社) を用いた。

S-K 端の X 線吸収スペクトルの測定は、KEK-PF BL-9A ビームラインの軟 X 線測定モードで行った。軟 X 線測定モードの標準セットアップでは、 I_0 測定用イオンチャンバー、サンプルホルダー、CEY 検出器、Lytle 検出器が一体化されており、その中を He を流すことにより、X 線の吸収を極力抑えている。我々が使用した透過測定用のサンプルチャンバーの概略図 (a) およびそれらの写真 (b ~ d) を Fig. 1 に示す。He ガスフロー部と真空部は X 線入射窓で区切られ、上流側には I_0 検出用の PF のイオンチャンバー、下流側にはサンプルと PD 検出器を内包した真空チャ

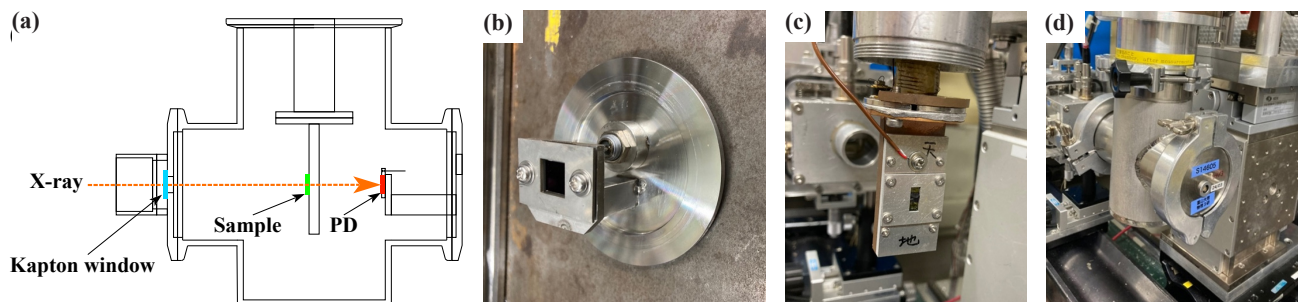


Figure 1 (a) Sample chamber designed for XAFS measurements with transmission mode. The green section indicates the sample containing the thin S-film, MWCNT, and Kapton film, which are attached to the sample holder connected to the cryocooler. Photo Diode (PD) is indicated with red, which directly detects the transmitted x-ray in a vacuum. The Kapton window is indicated in blue. (b) Photo of PD (c) Photo of sample holder attached on cold head. (d) Photo of sample chamber.

ンバーとなっている。カプトン窓の上流側ではHe ガス中を、下流側では真空中を、X線を透過させて空気による吸収をなくした。真空チャンバーのX線入射窓には入手可能な最薄の7.5 μm のカプトンフィルムを用いた。透過X線強度の検出には窓材がなく検出器が剥き出しになったSi p-intrinsic-n Photodiode(PD) (HAMAMATSU S14605)を用い、基本的な回路でX線強度を電流に変換してPF 備え付けのアンプでモニターした。Fig. 1(b) はサンプルチャンバーに取り付ける前のPD, (c) はクライオホルダーに取り付けられた試料, (d) はサンプルチャンバーの全貌の写真である。試料は10 ~ 300K の温度範囲で測定した。

Fig. 2 は、 I_0 測定用イオンチャンバーからPD 検出器までの光路上にある、S サンプル(膜厚3.4 μm)、X線窓と試料カバーの2枚のカプトン膜、および蒸着基板のMWCNTのそれぞれと全てのX線透過率の計算値を示す[16]。X線吸収をできるだけ抑制した工夫により、測定X線エネルギー範囲全体で総透過率が15%を超え、このセットアップで透過モードでのS-K エッジのXAFS 測定が可能であることが確認できる。

EXAFS 解析の全工程をmiXAFS プログラム[17]により解析した。 $\chi(k)$ 関数の導出には、AUTOBK 法[18]を用いて R_{bkg} を1 $\text{\AA}$ とした。共有結合に由来するEXAFS 信号を抽出するために、EXAFS 信号を4.0–13.5 $\text{\AA}^{-1}$ の範囲でハミングウィンドウを使用してフーリエ変換し、さらに共有結合に対応する最初のピークを1.35 $\text{\AA}$ –2.70 $\text{\AA}$ の範囲で逆フーリエ変換した。このEXAFS 信号に k^2 の重みをつけた関数に対して、1サイトの非線形最小二乗法解析を行った。その際に、下記のEXAFS 基本公式を用いた。

$$\chi_{\text{cal}}(k) = \sum_j \left(\frac{PN_j}{k_0^2 r_j^2} \right) f_j(k_0) \exp(-2\sigma_j^2 k_0^2) \exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda_j(k_0)}\right) \times \sin\left[2k_0 r_j + \phi_j(k_0) - \frac{4}{3}C_{3j}k_0^3\right],$$

$$k_0 = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_0},$$

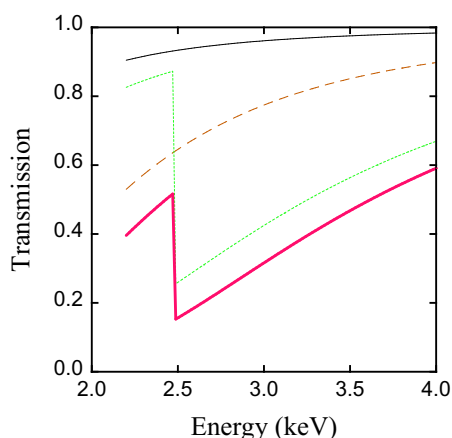


Figure 2 The theoretical transmittance for S of 3.4 μm thickness (green dotted line), Kapton of 15 μm thickness (brown broken line), carbon of 2 μm thickness (black thin solid line), and the total (red thick solid line).

ここで、 P は規格化係数、 r_j は j 番目の原子距離、 N_j は配位数、 C_{3j} は3次キュムラント、 σ_j^2 はMSRD、 ΔE_0 は吸収端からのエネルギーシフトである。 r_j 、 N_j 、 C_{3j} 、 σ_j を自由パラメータとし、位相シフト(ϕ_j)、平均自由行程(λ_j)、および後方散乱振幅(f_j)は、FEFF8.4プログラムの計算値を用いた[19]。

3. 実験結果

3-1. 硫黄の低温測定

我々は、S-K 吸収端のXAFS 測定として広く行われているCEY 法ではなく透過法を用い、さらに透過X線強度をPDによって検出した。そこで、我々が透過法で得たXAFS 信号が適切であることを示すために、透過法とCEY 法の室温におけるシグナルをFig. 3で比較した。XAFS スペクトル、特にXANES 領域を比較する際には、解析プログラムATHENAの規格化スペクトルがよく用いられている[20]。これは便利な機能ではあるが、ATHENAで得られるXAFS スペクトルは、バックグラウンドスペクトルの取り方に強く依存するので注意が必要である。特に第1ピーク付近のバックグラウンドを得るのが困難で、不自然なバックグラウンドによってスペクトルが大きく歪んでしまうことがある。そこで、我々はXAFS スペクトル導出の原点に立ち帰り、実験から得られた μt からS-K 吸収端前の吸収曲線を単純に引いて、さらにエッジジャンプで規格化して比較した。この際に吸収端前の吸収曲線を外挿するので、より自然な吸収曲線を得るためにX線吸収端前後のVictoreen係数を活用するXANADU手法を用いた[21]。Fig. 3に示すように、多少の違いはあるが両者のスペクトルはほぼ一致していることから、我々が用いた透過法で信頼できるデータが得られていることが確認できた。実行前には、PDを用いた透過法で十分なダイナミックレンジが確保できるかも危惧したが、エッジジャンプの3倍強もある第1ピークも再現しており、PDが十分なダイナミックレンジを有していることが確認できた。

このように、PDを用いた透過XAFS 測定は、空気によ

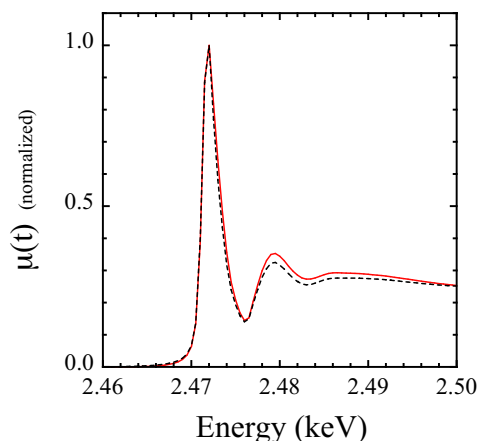


Figure 3 Comparison of the XANES spectra of α -S between CEY (black dashed line) and transmission mode (red solid line) measurements at 300 K.

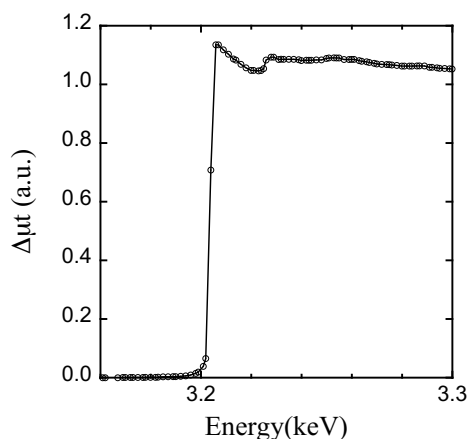


Figure 4 Ar-K edge XAFS appeared around 3.2 keV.

る吸収が大きく影響する軟X線領域でのXAFS測定で有効である。ただし、イオンチャンバーと比較するとPDのオフセットの値が大きいことは残された課題である。一方、本研究とは直接関係しないが、Sn-K吸収端(29.200 keV)のXAFS測定でもPDが有効であることを検証しており、高エネルギー領域でのI₁検出ガスのKrが入手困難な中、PDの活用が期待される。

波数20Å⁻¹までのXAFSスペクトルを得るために、2.2～4.0 keVのエネルギー範囲でXAFS測定を行った。しかしながら、わずかであるがAr-K吸収端のXAFSスペクトルが、透過法でもCEY法でも観測された。Fig. 4はAr-K吸収端近傍の測定を拡大したものであるが、そのエネルギーと形状が文献[22]と同一であった。当初は、S試料設置時に混入した大気中のArガスを検出していると推測したが、ビームタイムがマシンスタディをまたがった際にHeガスを24時間以上フローさせ続けて徹底して空気からHeへの置換を行ったが、Arガスのシグナルは消失しなかった。したがって、Heガス中に混入しているArの影響であると考えている。さらに、高純度のG1グレードのHeガスを試したがArの影響を排除することはできなかった。

Fig. 5に得られたEXAFS関数を示すが、最低温の10Kから室温付近の300 Kにわたる温度領域で、13.5Å⁻¹までの波数域で十分な振動が観測された。興味深いことに、その振幅は温度によらずほぼ同じであり、特にMSRDの影響が出やすい高波数領域でも温度上昇による減衰が見られない。このことは、MSRDが測定温度領域では温度に依存しないこと、さらには強い共有結合を示唆する。

大まかな原子相関を見るために、 $k\chi(k)$ のフーリエ変換 $|FT(r)|$ をFig. 6に示す。フーリエ変換の際に位相因子の補正を行っているので、原子間距離は実際の値に近い。 α -Sでは、2Å付近の第1ピークの領域には共有結合による原子相関のみが存在する。一方、第2ピークの2.7～4.0Åの領域には、8員環内部の2種類の第2近接原子相関、さらに隣接する8員環間の第1近接などが混在している。 $\chi(k)$ の温度変化から推測できるように、第1ピークの高さは温度によらずほぼ一定である。これに対し、第2ピーク

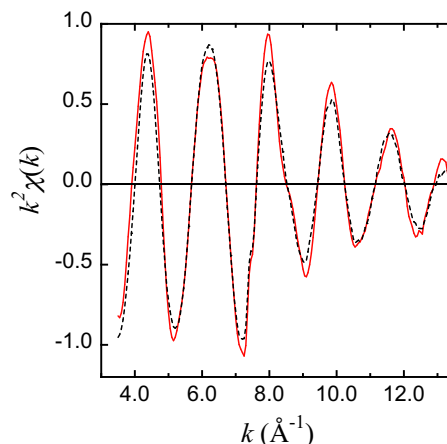


Figure 5 Variation of the $k^2\chi(k)$ of α -S at 10 K (red solid line) and 300 K (black dashed line).

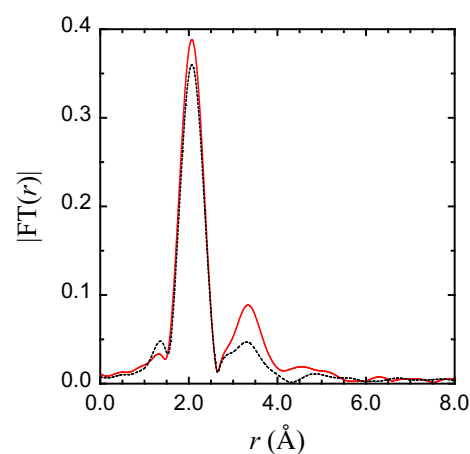


Figure 6 $|FT(r)|$ of α -S at 10 K (red solid line) and 300 K (black dashed line).

は温度上昇によりピークの高さは減少しているが半減程度である。さらに、8員環同士の相互作用が非常に弱いことを考えると、この第2ピークには8員環内部の第2近接の寄与が主要であると推測している。第1ピークと第2ピークの温度変化を明確に比較するために、Fig. 7に最低温の $|FT(r)|$ のピーク高さを規格化したピークの高さの温度変化をプロットしている。この図から、第1ピークの高さが温度によらず一定であり、第2ピークが温度上昇とともに線形に減少していることが分かる。第1、第2ピークの高さの温度変化から、共有結合は非常に強いが、Sの8員環の結合角はそれに比べると弱く(柔らかく)、温度の変化を受けやすいことが分かる。これ以降は、共有結合のみを含む第1ピークに焦点を絞り、8員環内の共有結合について議論する。

α -Sの共有結合の構造パラメーターを得るために、Fig. 6の第1ピークだけを逆フーリエ変換し、1サイトによる非線形最小二乗法フィッティングを行った。構造パラメーターのうち一般的には温度変化の大きいMSRDを除く、原子間距離 r 、配位数 N 、3次のキュムラント C_3 の全温度領域の平均値をTable 1に示す。EXAFS解析による原子間距離の精度が約0.02Åであることを考えると、得られた共

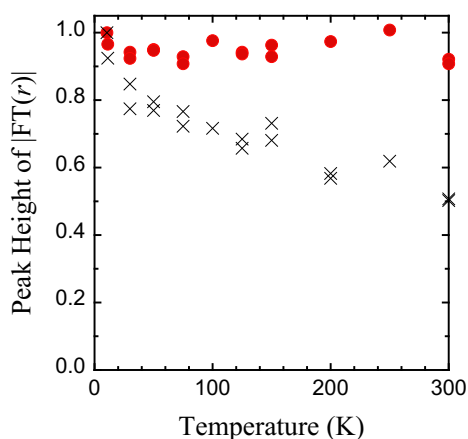


Figure 7 Temperature variation of the first peak height (red circles) and second one (black crosses) of $|FT(r)|$ of α -S.

Table 1 Structure parameters of r , N and C_3 obtained from the EXAFS analysis for S-S covalent bond in α -S.

r (Å)	N	C_3 (Å ⁻³)
2.054±0.007	2.03±0.05	4.5±18.4 × 10 ⁻⁵

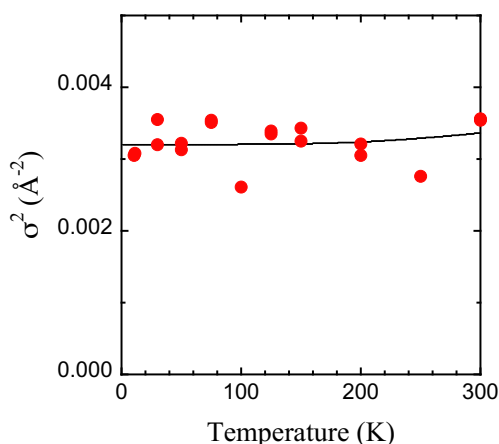


Figure 8 The temperature variation of the MSRD for the covalent bond of α -S, which was obtained from the S K-edge XAFS measurements. The solid lines show the Einstein model fitting.

有結合長は XRD 実験から得られている 2.055Å[23] と一致している。さらに、共有結合長の温度分散は、EXAFS から得られる原子間距離の精度以下であるので、300 K 以下では共有結合長が変化しないと言える。このことは、Fig. 6 の $|FT(r)|$ のピーク位置の違いが 0.002Å 以下であることから裏付けられる。このように共有結合長が温度変化しないことは、8 員環内の共有結合が熱擾乱を受けない非常に強い共有結合であることを示唆する。共有結合の強さを色濃く反映する MSRD を Fig. 8 に示す。 α -S の MSRD に温度変化はほとんど見られず、 $\chi(k)$ がほとんど温度変化しないことに対応している。MSRD が温度変化しないことは、高温側で MSRD が明らかに増加する同族の t-Se や t-Te、さらには多くの物質と比べると対照的である。このことは、共有結合長の温度変化と同様に共有結合が非常に強いこと

を示唆する。一方、非対称パラメーター C_3 の温度平均は、 $-1.4 \pm 2.5 \times 10^{-5} \text{Å}^{-3}$ であり、実質的に 0 と見なせる。このことは、共有結合のポテンシャルが対称的であることを示唆する。これらは XRD の結果と対照的である。XRD の解析結果およびその第一原理計算でも S-S 共有結合の距離は温度に対してほとんど変化していないが、それらの異方性原子変位を示す楕円体は温度が上昇するにつれて大きくなっているのに対して [5]、EXAFS から求めた MSRD は温度に対して一定である。これは、EXAFS の情報が S-S 共有結合距離の相対的な変位を反映していることに起因している。

3-2. 他のカルコゲンと比較した議論

以上のように、 α -S の共有結合の全ての構造パラメータは温度変化しない。このように温度に対して不変であることは、他の物質と比較すると異常である。特に、MSRD の異常に小さな温度変化は特筆すべきである。MSRD の起源は熱擾乱によってもたらされる原子間距離の相対変化であり、この温度変化を解析することにより原子間相互作用の強さについて具体的に考えることができる。MSRD の温度依存性の解析方法としては、アインシュタインモデルとデバイモデルが代表的である。アインシュタインモデルは孤立した分子の解析に適し、デバイモデルはフォノンの分散がある系に適している。 α -S では基本構造の 8 員環は半ば孤立していて分子的であるので、われわれはアインシュタインモデルで解析を行った。得られたアインシュタイン温度を Table 2 に示す。アインシュタインモデルでの解析では、アインシュタイン温度は MSRD の温度変化の傾斜に強く依存する。Fig. 8 にあるように、 α -S ではほとんど温度変化しておらず、室温付近でようやく微小な増加が見られるのみである。さらに分散が大きいこともあり、得られたアインシュタイン温度は非常に大きな誤差を含むものとなった。

アインシュタイン温度は物質固有の値であるが、他のカルコゲン元素と比較するためには力定数の方が適切である。同じ量で比較するために、t-Se と t-Te もアインシュタインモデルで解析した。 α -S、t-Se、t-Te のアインシュタイン温度、さらにアインシュタイン温度から求めた力定数を、Table 2 で比較している。 α -S の力定数は文献によると 237 Nm^{-1} [24] であり、得られた力定数とは異なっているが、誤差の範囲内には収まっている。 α -S の力定数はカルコゲン元素の安定相の中では最も大きく、t-Se の 3.4 倍、t-Te の 4.9 倍である。

α -S での共有結合の構造パラメーターが温度に依存しない

Table 2 Comparison of the 1NN distances (r_{XRD}) and (r_{CB}) in Å, θ_E (K), and K (N m⁻¹) for α -S, t-Se, and t-Te.

Element	r_{XRD} (Å)	r_{CB} (Å)	θ_E (K)	K (N m ⁻¹)
α -S	2.055 [23]	2.054	942±323	405±284
t-Se	2.375 [26]	2.37 [7]	325±6 [7]	119±4 [7]
t-Te	2.865 [27]	2.84 [28]	212±3 [7]	82±3 [7]

い異常さは、カルコゲン元素特有の階層性と、カルコゲン元素内でSが原子番号が最も小さいことが深く関係している。カルコゲン原子は、共有結合でできた8員環あるいは3回らせん鎖が基本構造であり、基本構造間の相互作用によって互いに結びつく階層性が特徴である。この基本構造間の相互作用は、鎖内共有結合と鎖間第1近接の距離の比などに見られるように、原子番号が大きくなるにつれて強くなる。基本構造間の相互作用が共有結合に与える影響が明確に現れるのは、基本構造間の相互作用が消失する融解時である。SeとTeでは、融解時に共有結合が短くなる異常が生じるが、これは共有結合を弱める鎖間相互作用が消失するためである。

残念ながら、Sの場合は、液体容器のX線吸収が非常に大きいので融解時の挙動についてXAFS実験することは、今回の手法でも難しい。液体Sの共有結合は中性子回折実験から $2.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$ と報告されており[25]、 α -Sの $2.055 \text{ \AA}$ と比較すると共有結合が融解時に変化しないことが分かる。t-Seとt-Teでは孤立電子対と隣接鎖上の反結合軌道の重なりが共有結合に影響を及ぼすのに対し、半ば孤立した8員環がスタックした α -Sではこのような重なりがないことがS-Sの強い共有結合をもたらしっていると考えている。共有結合に対する環／鎖間相互作用の影響を調べる他のアプローチは、カーボンナノチューブなどの狭い空洞中にS分子を包摂して、相互作用のない状態での構造を調べることであり、我々は現在その研究を進めている。

4. まとめ

本研究では、透過X線強度の検出にフォトダイオードを用いた透過法により、10 Kから300 Kの温度範囲で α -Sに対してS-K端のXAFS測定を行った。これにより、 α -Sの構造パラメータ（原子間距離、MSRDおよび C_3 ）の温度変化を初めて得ることができた。EXAFS関数 $k\chi(k)$ のフーリエ変換 $|FT(r)|$ では、温度が10 Kから300 Kに上昇した際に、熱擾乱にもかかわらず、8員環の共有結合に対応する最初のピークの高さの減少はわずかであった。一方、リング内およびリング間の相関がいくつか含まれる2番目のピークは10 Kから300 Kに上昇するに従って、通常の物質と同様にピーク強度は減少した。EXAFS信号に対する非線形最小二乗フィッティングによって得られた α -SのS-S共有結合の構造パラメータは、温度変化に対してほぼ一定であった。温度に最も敏感なMSRDも温度に対して一定であることから、共有結合のポテンシャル障壁が極めて高いことがわかる。この結果は、異方性原子変位が温度上昇に対して増加しているXRDや第一原理計算の結果とは対照的である。また、 C_3 の値が実質的にゼロで温度に対して変化しないことから、共有結合の結合ポテンシャルの形状が対称的であることがわかる。MSRDの温度変化をアインシュタインモデルで解析して、アインシュタイン温度942 K、力定数(K) 405 N m^{-1} を得た。他のカルコゲン元素(t-Se, t-Te)と比べると、この α -SのKの値は非常に大きい値である。

謝辞

本研究はMd Saiful Islam氏および河口玲央氏との共同研究である。この場を借りてお礼申し上げる。本研究は、科研費（課題番号：JP17K04980 および23K04518）の補助を受けた。本研究で実施した放射光実験は、KEK放射光実験施設共同利用実験課題（2018G594, 2020G540, 2022G561）で行われた。

引用文献

- [1] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures (R.E. Krieger Publishing Company) (1982).
- [2] R. Große, H. Swoboda, and A. Tausend, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, L445 (1975).
- [3] Y. H. Zhao and K. Lu, Phys. Rev. B **56**, 14330 (1997).
- [4] A. L-Calderon *et al.*, Small **16**, 2005447 (2020).
- [5] L. George, V. L. Deringer, A. Wang, P. Müller, U. Englert, and R. Dronskowski, J. Chem. Phys. **145**, 234512 (2016).
- [6] D. Koningsberger and R. Prins, X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES (Wiley) (1988).
- [7] H. Ikemoto, T. Fujimori, T. Miyanaga, R. Kawaguchi, K. Urita, and M. Tabuchi, J. Phys. Chem. Solids **185**, 111737 (2024).
- [8] K. Tamura, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 7495 (1991).
- [9] M. Inui, M. Yao, and H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 553 (1988).
- [10] H. Ikemoto, T. Fujimori, T. Miyanaga, S. Kato, F. Iesari, and K. Urita, J. Phys. Chem. C **124**, 26043 (2020).
- [11] M. E. Kordesch and R. W. Hoffman, Phys. Rev. B **29**, 491 (1984).
- [12] E. Yanase, I. Watanabe, M. Harada, M. Takahashi, Y. Dake, and Y. Hiroshima, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 198 (1999).
- [13] H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi, and M. Nomura, J. Power Sources **119–121**, 567 (2003).
- [14] H. Ikemoto, T. Miyanaga, M.S. Islam, R. Kawaguchi, J. Phys.: Condensed Matter **36**, 325704 (2024).
- [15] C. Nims, B. Cron, M. Wetherington, J. Macalady, and J. Cosmidis, Sci. Rep. **9**, 7971 (2019).
- [16] B. Henke, E. Gullikson, and J. Davis, At. Data Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993).
- [17] H. Ikemoto, J. Synchrotron Radiat. **25**, 618 (2018).
- [18] M. Newville, P. Livin's, Y. Yacoby, J.J. Rehr, and E.A. Stern, Phys. Rev. B **47**, 14126 (1993).
- [19] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- [20] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12**, 537 (2005).
- [21] H. Sakane, T. Miyanaga, I. Watanabe, N. Matsubayashi, S. Ikeda, and Y. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4641

- (1993).
- [22] M. Takemura, H. Satake, S. Yasuami, M. Yoshiki, Y. Kitajima, *Spectrochimica Acta B*, **54**, 159 (1999).
- [23] S. J. Rettig and J. Trotter, *Acta Crystallogr. C* **43**, 2260 (1987).
- [24] D. Scott, J. McCullough, and F. Kruse, *J. Mol. Spectrosc.* **13**, 313 (1964).
- [25] R. Winter, *et al*, *J. Phys.: Condensed Matter* **2**, 8427 (1990).
- [26] P. Cherin and P. Unger, *Inorg. Chem.* **6**, 1589 (1967).
- [27] C. Adenis, V. Langer, and O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. C* **45**, 941 (1989).
- [28] H. Ikemoto and T. Miyana, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 165503 (2007).

(原稿受付日：2025 年 3 月 6 日)

著者紹介

池本弘之 Hiroyuki IKEMOTO



富山大学学術研究部理学系 教授
〒 930-8555 富山県富山市五福 3190
e-mail: ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp
略歴：2008 年富山大学理学部教授。
博士（理学）。

最近の研究：XAFS と光電子分光を用いた物性物理。

宮永崇史 Takafumi MIYANAGA



弘前大学理工学部数物科学科 教授
〒 036-8561 青森県弘前市文京町 3
e-mail: takaf@hirosaki-u.ac.jp
略歴：2003 年弘前大学理工学部教授。
理学博士。

最近の研究：XAFS による物性科学，構造のダイナミクス研究。

趣味：乗馬，水泳，シャンソン。