

# 実習 非晶質物質構造解析

(財) 高輝度光科学的研究センター 小原真司

## 1. はじめに

ガラス・液体・アモルファスといった非晶質物質は、等方的でかつ結晶のような長周期構造を持たない。一例として酸化ゲルマニウム( $\text{GeO}_2$ )ガラスと結晶のX線回折パターンを図1に示す。結晶は、図2に示したような長周期構造を持っているために、X線回折パターンは非常に鋭い Bragg ピークを示す。一方で長周期構造を持たないガラスは非常にブロードないわゆるハローパターンを示す。結晶構造解析の場合は得られた回折データに基づき、リートベルト解析を行うことにより結晶構造を決定することが可能であるが、構造情報に乏しいブロードな回折パターンを同じように解析することは困難である。

本実習では、非晶質物質の高エネルギーX線回折実験を行い、さらにそのデータ解析を行うことにより、「非晶質物質の構造の曖昧さ」をまずは実感していただきたい。また、非晶質物質のX線回折実験を行うのに何故 SPring-8 が必要かということ、さらには実際に得られた回折データに基づいた構造モデリングを通して、非晶質物質の構造可視化を行い、その構造の本質に迫れればと考えている。

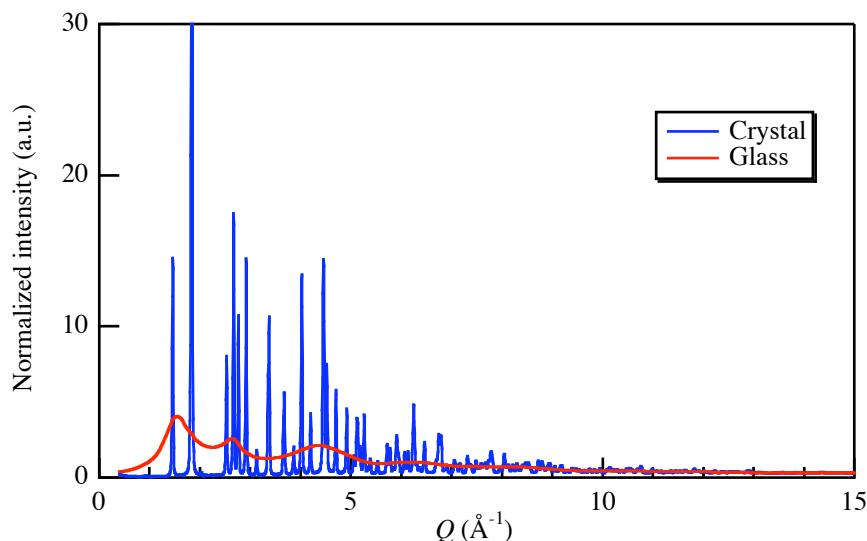


図1  $\text{GeO}_2$  ガラスと結晶のX線回折パターン

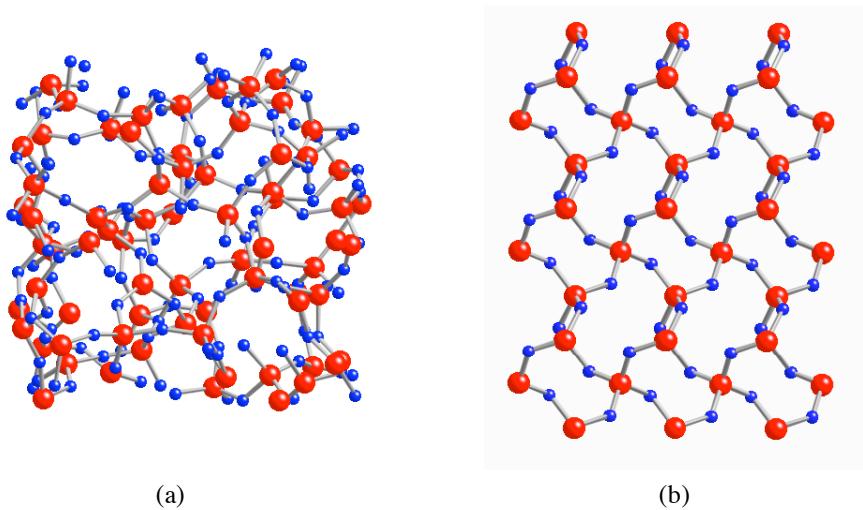


図2  $\text{GeO}_2$  ガラス(a)と結晶(b)の構造

## 2. 非晶質物質の構造解析

非晶質物質の構造を記述するのに最も適しているのは、2体分布関数  $g(r)$  である<sup>1,2)</sup>。図3に  $g(r)$  の模式図を示すが、これは、あるひとつの原子が原点にあるときに、距離  $r$  だけ離れたところにもうひとつの原子を見いだす確率である。

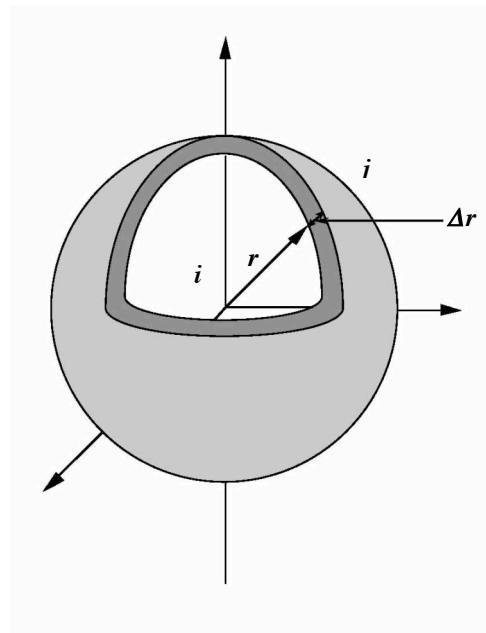


図3 二体分布関数  $g(r)$  の概念

$g(r)$ は、X線回折強度  $I(Q)$ を原子散乱因子  $f(Q)$ によって規格化したものである Faber-Ziman 型の構造因  
子  ${}^3S(Q)$  :

$$\begin{aligned} S(Q) &= \frac{I(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} + 1 \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \frac{\operatorname{Re}[f_i(Q) f_j^*(Q)]}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} S_{ij}(Q) = \sum_{ij} w_{ij}(Q) S_{ij}(Q) \end{aligned} \quad (1)$$

のフーリエ変換として次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$\begin{aligned} g(r) &= 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \\ &= 1 + \sum_{ij} \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{Q_{\max}} r' [g_{ij}(r') - 1] \cdot w_{ij}(Q) \cos[Q(r - r')] dr' dQ \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\max}} Q [S_{ij}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

$Q$ は波数ベクトル  $Q$ の絶対値 ( $Q = |Q| = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ 、 $2\theta$  : 散乱角、 $\lambda$  : 入射X線の波長)、 $\langle \rangle$ は  
原子一個当たりの平均値を意味し、 $c_i$ 、 $f_i(Q)$ は原子  $i$  の濃度 (原子分率)、原子散乱因子である。また、  
 $w_{ij}(Q)$ 、 $S_{ij}(Q)$ 、 $g_{ij}(r)$ は、 $i-j$  原子間相関に対する重み因子 (実空間の場合は、測定  $Q$ 範囲の平均値、も  
しくは  $Q=0$ の場合に相当する定数  $w_{ij}$ となる。)、部分構造因子、部分2体分布関数であり、 $\rho$ は原子  
数密度である。(2)式から明らかなように、より正確な  $g(r)$ を得る、つまりより高い  $r$  (実空間) 分解能  
で  $g(r)$ を観察するためには、波長の短いX線によって  $S(Q)$ を可能な限り大きい  $Q_{\max}$ まで測定し、フー  
リエ変換を行う必要がある。特に、今回紹介する酸化物ガラスなどのアモルファス固体は短範囲構造  
の規則性が高く、この  $g(r)$ に対する  $Q_{\max}$ 打ち切り効果が顕著であるので、その短範囲構造の正確な理  
解のためには  $Q_{\max} \geq 30 \text{ \AA}^{-1}$  の高波数領域までの測定が望ましい。また、後述の逆モンテカルロ(Reverse  
Monte Carlo、RMC)法<sup>5)</sup>のような、実験による  $S(Q)$ や  $g(r)$ を再現するような構造モデルを計算機実験に  
よって構築することも非晶質物質の構造を知る上で重要であるが、この場合も、対象となる実験デー  
タが  $Q$ 範囲の広い高精度の  $S(Q)$ もしくはより正確な  $g(r)$ であればあるほど、決定される構造モデルの

信頼性も高まることになる。従って、実空間および  $Q$  空間どちらのデータで構造解析を行うにしても、透過能の大きい高いエネルギー（短波長）の X 線によって高  $Q$  領域まで回折データを測定することは非常に重要である。

### 3. SPring-8 高エネルギーX 線回折ビームライン BL04B2 と非晶質物質用二軸回折計

高エネルギーX 線回折ビームライン BL04B2 は SPring-8 の大きな特徴の一つである高エネルギーX 線の利用を目的として設置された。特に X 線回折による非晶質物質の構造解析に望まれる高強度かつ安定した X 線の供給を目的として、図 4 に示すような単純な光学系を採用した。偏向電磁石から得られる白色光は、水平置き 1 枚結晶の湾曲集光機構付きの分光器（結晶のプラグ角は  $3^\circ$  に固定）により単色化・集光され、回折計へと導かれる。利用可能な X 線エネルギーは分光結晶によって制限されてしまうが、非常に安定した高強度の高エネルギーX 線が得られる。その安定性は最近の蓄積リングのトップアップ運転（放射光を利用している間の電子ビームの減少を継ぎ足し入射で常時補い、一定の蓄積電流を維持する）の実現により、結晶分光器への熱負荷を一定に保つことができることから、さらに向上している。本分光器は、Si 111、Si 220 の 2 枚の分光結晶の切り替えによって、37.8keV、61.7 keV、113.4keV（3 次光）の単色光の利用が可能である。非晶質物質の回折実験には主に 61.7 keV と 113.4keV の単色光が用いられる。

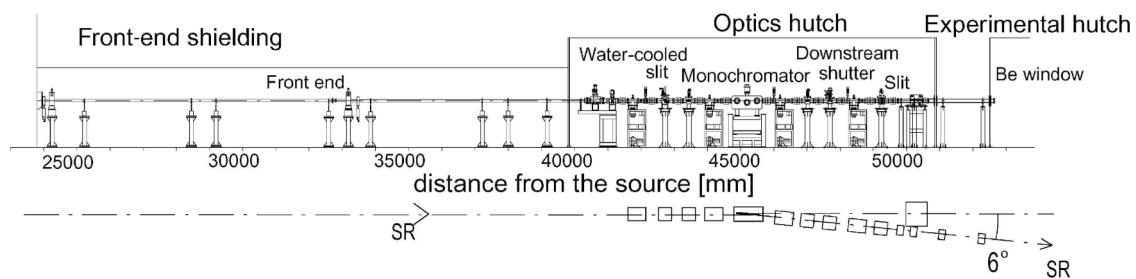


図 4 高エネルギーX 線回折ビームライン BL04B2 の光学コンポーネントの配置

この BL04B2 に設置された非晶質物質用二軸回折計（図 5）は、広い散乱ベクトル  $Q$  領域に広がる非晶質物質のブロードな回折パターンを、高エネルギーX線を使って透過法で精度良く測定することを目的に設計された。回折計の構成はステップスキャン法による測定を主目的とした標準的なもので、ビームモニタ、入射スリット、二つの受光スリット、試料ステージ、検出器で構成される。非晶質物質の構造解析の場合、広い  $Q$  範囲の回折パターンを正確な絶対強度に規格化する必要があるので、入射ビームの影響を受けやすい低い  $Q$  領域から干渉性の散乱が弱く非干渉性散乱（Compton 散乱）によつてほとんどが占められてしまう高い  $Q$  領域まで、広い  $Q$  範囲において高い S/N の回折データが要求される。これは Bragg 散乱という  $Q$  領域が限られ一般的には S/N の良い回折データを扱っている結晶の場合と大きく異なる点である。分光結晶からの高次光（あるいは低次光）、試料からの蛍光、コンプトン散乱は可能な限り除去する必要があり、また高エネルギーX線領域でも相応の検出効率が必要であるので、検出器は主に Ge 半導体検出器が使われている。本回折計の特徴は、水平走査型の  $2\theta$  軸を持つことである。これは、高エネルギーX線を利用した回折実験（必然的に低角度散乱実験となる）で主に電気炉やレーザー加熱等を利用する高温液体の実験と高エネルギーX線に対する重量遮蔽への対処を目的に採用された。また、耐荷重のある各軸の調整機構のついた試料ステージにより、高温液体の実験を容易にしている。さらに、試料周りの空気散乱の低減を図るため真空チャンバーが導入されている。この真空チャンバーとダイレクトビームストップ、検出器への十分な遮蔽により、極めて低いバックグラウンドを実現している。この真空チャンバーはガス置換も可能で、真空および不活性ガス雰囲気下で吸湿性のある試料の測定が行える。

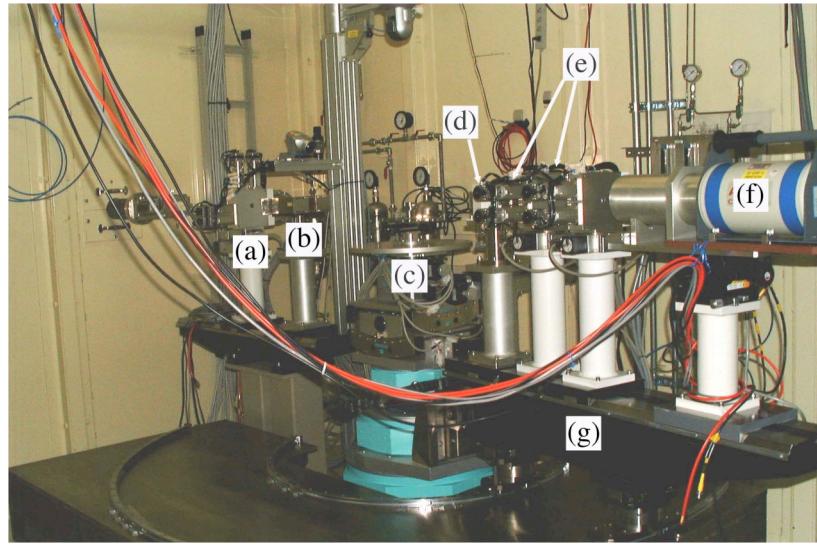


図5 BL04B2にインストールされた非晶質物質用二軸回折計

(a) 入射スリット、(b) イオンチャンバー、(c) 試料ステージ、  
 (d) ビームストップ、(e) 受光スリット、(f) Ge 半導体検出器、  
 (g)  $2\theta$  軸

#### 4. ガラスのX線回折データ

図6に代表的な酸化物ガラスであり、標準試料であるシリカ( $\text{SiO}_2$ )ガラスのX線回折パターンを示す。

試料は厚みが2mmの平板を $\theta-2\theta$ のステップスキャン法で測定した。 $Q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ではバックグラウンドはほとんど0であり、バックグラウンドの補正の必要ないデータとなっている。また、 $Q$ が大きくなるに従い、弾性散乱の散乱断面積が減少し、かつ非干渉性散乱の寄与が大きくなることから、回折の強度が減衰し、さらに構造的特徴が見えにくくなる。

図7に図6に示したX線回折パターン（生データ）に偏光因子、吸収の補正を行い、非干渉性散乱項を差し引き、原子散乱因子で規格化したシリカガラスの構造因子 $S(Q)$ および、それをフーリエ変換することにより得られた二体分布関数 $g(r)$ を示す。生データでは高 $Q$ 領域では構造的特徴は見えにくかったが、 $S(Q)$ に規格化することによりその構造的特徴が観測できていることが分かる。また、フーリエ変換することにより、初めて実空間の構造情報が得られ、結晶構造を参考にピークの帰属を行うと、 $1.61$ 、 $2.62$ 、 $3.06 \text{ \AA}$ にそれぞれ、 $\text{Si-O}$ 、 $\text{O-O}$ 、 $\text{Si-Si}$ 相関が存在していることが分かる。また、 $\text{Si-O}$ の

ピーク面積を計算することにより配位数を計算すると Si の周りに O はほぼ 4 個配位していることが分かり、 $\text{SiO}_4$  正四面体が形成されていることが明らかとなった。

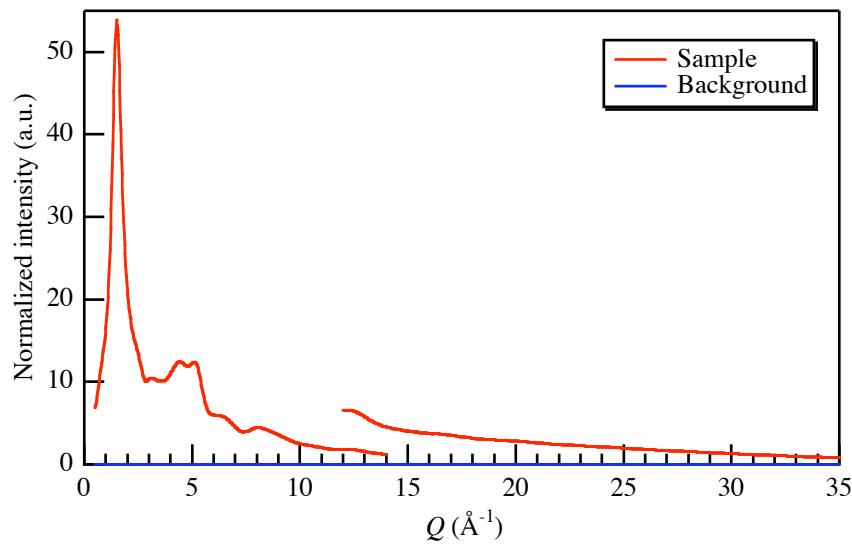


図 6 シリカガラスの X 線回折パターン

X 線のエネルギー: 61.7keV、試料の形状 : 平板  
試料の厚さ : 2mm

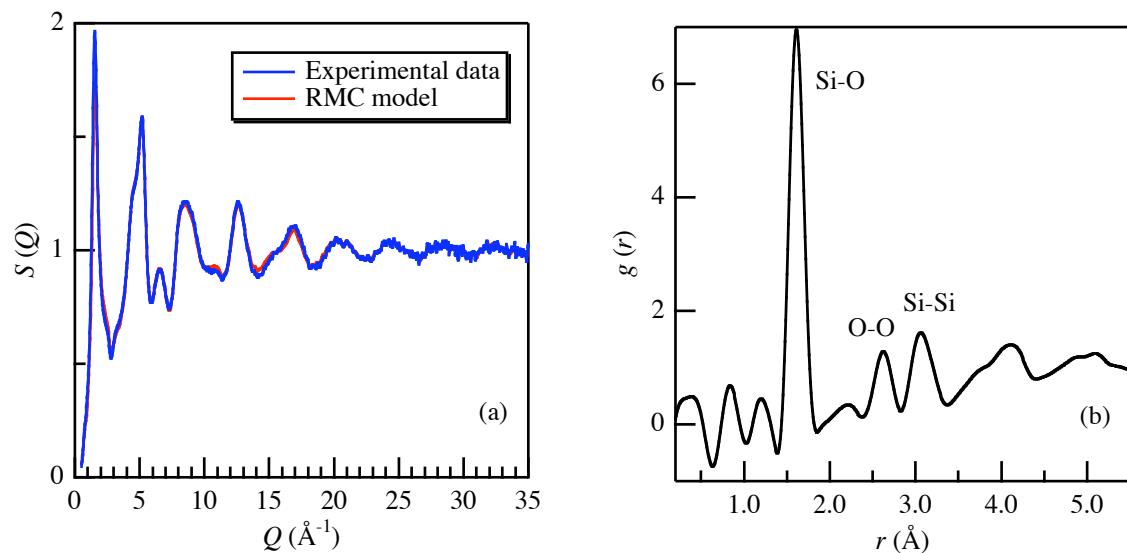


図 7 シリカガラスの構造因子  $S(Q)$  (a) および二体分布関数  $g(r)$  (b)

## 5. 逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo、RMC)シミュレーション<sup>5)</sup>

非晶質物質の回折実験から得られる構造因子  $S(Q)$ あるいはそのフーリエ変換により得られた二体分布関数  $g(r)$ は、等方的な物質からのいわゆる 1 次元の構造情報であり、この情報のみから非晶質物質の 3 次元構造を特定することは困難である。そこで、有限の原子サイズと原子数密度を満たす箱の中の原子（粒子）を動かして、もっともこの 1 次元の構造情報を満たす 3 次元構造モデルを作る手法が逆モンテカルロシミュレーション (RMC) である。つまり、原子配置をパラメータとした  $S(Q)$  や実空間関数へのパラメータフィッティングである。

図 7 に一例として、3000 個の粒子を用いて、RMC により構造因子  $S(Q)$  をフィッティングした結果を赤線で示す。高  $Q$  領域まで RMC から得られたモデルは実験データを再現していることが良く分かる。図 8 にこの RMC から得られた 3 次元構造を示す。

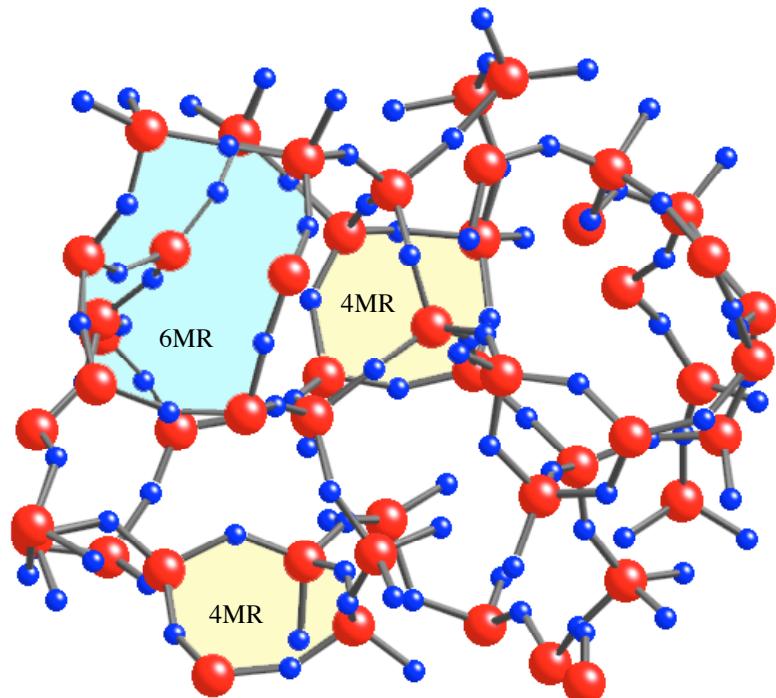


図 8 RMC から得られたシリカガラスの 3 次元構造  
赤色: Si、青色: O、4MR:  $\text{SiO}_4$  四面体が形成する 4 員環、  
6MR:  $\text{SiO}_4$  四面体が形成する 6 員環

これより、結晶と同じく  $\text{SiO}_4$  の正四面体がシリカガラス中には形成されており、四面体が O を介して頂点で結合し、比較的空壁の多いリング構造を形成していることが分かる。このようにガラスは結晶と短距離の構造は類似しているが、長距離の秩序は有していないもののリング構造から形成される、「比較的距離の短い秩序＝中距離構造」を形成していることが RMC により可視化できた。

## 参考文献

- 1) J. M. Ziman: *Models of Disorder*, Cambridge University Press (1979)
- 2) 早稲田嘉夫、松原英一郎、X 線構造解析、内田老鶴圃、(1998)
- 3) T. E. Faber and J. M. Ziman, Phil. Mag., **11**, 153-173 (1965)
- 4) D. L. Price: *Local Structure from Diffraction*, ed. by S.J.L. Billinge and M. F. Thorpe, p. 23-33, Plenum Press, New York (1998)
- 5) R. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Simul., **1**, 359-367 (1988)