

トピックス

放射光 X 線異常散乱による複雑系の構造解析

早稲田 嘉夫, 齋藤 正敏

東北大学素材工学研究所*

**Structural Characterization of Complex Systems
using Anomalous X-ray Scattering (AXS) coupled
with Synchrotron Radiation**

Yoshio WASEDA and Masatoshi SAITO

Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University

An attempt has been made to describe the fundamentals of anomalous X-ray scattering (AXS) and its potential power for characterizing the structure of various materials in the variety of state. The usefulness of this AXS method coupled with the synchrotron radiation source was demonstrated by some selected examples of crystalline and non-crystalline materials. This includes the separation of three partial structure factors of molten CuBr, the accurate estimation of the environmental structure of a specific element in Cu-I-Mo-O type superionic conducting glass, the determination of cation distribution in spinel ferrites and the direct determination of the number density of atoms in the near-surface region of oxide thin film formed on the stainless steel surface.

1. はじめに

近年における科学技術の進歩と変遷は実に早く、1970~1980年代には盛んに「夢の線源」と呼ばれたシンクロトロン放射光は、1990年代には多くの研究者・技術者が比較的容易に利用可能な時代を迎えた。放射光利用が効果的な分野は、もちろん多岐にわたるが、物質科学あるいは材料工学への貢献は極めて大きい。特に、次世代に不可欠と考えられる高機能の新材料・新素材の開発に必要な、対象物質の注目すべき物性の発現機構について、原子レベルの構造情報を基に解明する分野への寄与が重要視されている。

物質の構造情報を原子レベルで得る手段としての X 線回折は、現在でも幅広く利用されており、これからも主要な実験手段の1つと考えられる。しかし、X 線の散乱能は各元素の原子番号にほぼ比例するので、原子番号の近い元素を含む多成分系物質では、それぞれの元素位置を識別することが結晶状態でも容易ではない¹⁾。まして液体・溶液あるいはガラスなどの非周期系、あるいは超急冷などによって作製される非平衡相では、詳細な構造解析に支障を伴うことが頻繁に起こる。このような課題を克服できる手段の1つとして、各元素に固有な吸収端近傍のエネルギー領域で生

* 東北大学素材工学研究所 〒980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL 022-217-5166 (or 5168) FAX 022-217-5211

ずる「X線異常散乱 (Anomalous X-ray Scattering: AXS)」が、古くて新しい有効な手法として、近年注目を集め^{1,2)}、このX線異常散乱の利用には、シンクロトロン放射光が最適である。言い換えると指向性が明確で、強度が強く、しかも広いエネルギー (波長) 分布という特徴を持つ放射光の有効利用の典型例の1つが「X線異常散乱を使うこと」とも言える。

本稿では、「X線異常散乱による構造解析」について、最近の10年間に筆者らのグループが取り組んできた研究結果を中心に、その特徴と具体的な応用例を紹介する。

2. X線異常散乱の原理及び特徴

元素の吸収端近傍で生ずるX線異常散乱現象の発見とその解析に関する歴史は1930年代^{3,4)}と古く、しかも日本人研究者も重要な貢献をしている。ただし、X線異常散乱に関する詳細は、すでにX線の教科書・解説^{1,2)}あるいは特集記事に述べられているので、ここでは、本稿に必要な概略のみを以下に示す。

入射X線のエネルギーが試料中に含まれる特定元素の吸収端に近い場合、異常 (共鳴) 散乱が起こる。異常散乱を起こした元素の原子散乱因子は、通常原子散乱因子 $f^{\circ}(Q)$ のみで表すことはできず、異常分散項の実部 $f'(E)$ および虚部 $f''(E)$ を付加した次式で与えられる²⁾。

$$f(Q, E) = f^{\circ}(Q) + f'(E) + f''(E) \quad (1)$$

ここで Q および E は、それぞれ波数ベクトル、入射X線のエネルギーである。図1に一例として、Fe, CoおよびZnの吸収端近傍におけるX線異常分散項のエネルギー依存性を示す。なお、ここに示すX線異常分散項の計算値は、Cromer-Libermanの相対論的量子力学法⁵⁾により1~50 keVのエネルギー範囲で、質量吸収係数とともに算出され、東北大学素材工学研究所のデータベ

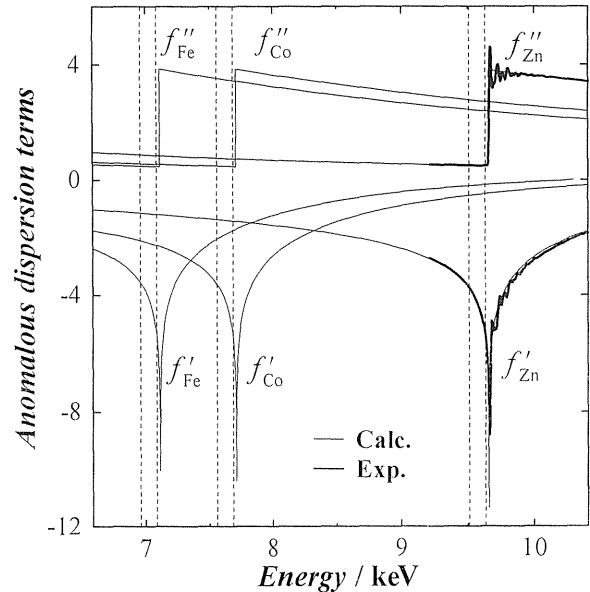


Figure 1. Energy dependence of the anomalous dispersion factors for Fe, Co and Zn in the close vicinity of their respective K absorption edges of 7.111, 7.710 and 9.660 keV. The experimental data of Zn are taken from the results of ref. 9.

ースSCM-AXSとしてネットワークで公開されている値 (<http://www.iamp.tohoku.ac.jp>)である。

一般に、吸収端の低エネルギー側では、虚部の $f''(E)$ は値そのものも小さく殆ど一定値を示すが、実部の $f'(E)$ は明瞭なエネルギー依存性を有する。この吸収端より低エネルギー側における $f'(E)$ の変化を利用する構造解析が、X線異常散乱 (AXS) 法である。なお、吸収端の高エネルギー側については、吸収端のごく近傍ではXANES、少し離れた高エネルギー領域ではEXAFSと呼ばれる微細構造が観測され、近年XAFS法と呼んで利用されている⁶⁾。もちろん、本稿に示すX線異常散乱法とXAFS法とは、互いに相補的な関係にある。

吸収端の低エネルギー側における $f'(E)$ の変化を利用するX線異常散乱 (AXS) 法は、XAFS法に必要な不可欠な位相シフトあるいは温度因子などのパラメータが不要で、X線の発見以来の100年間に確立してきた構造解析法の基本

的手順をほぼそのまま適用出来る点で汎用性が十分ある。また、図1の例のように元素の吸収端は一般に数百 eV 以上離れているのに対し、X線異常散乱法における測定は、通常100~200 eV の範囲でエネルギーを変化させればよい。したがって、従来X線では難しいと言われてきた原子番号が隣り合う場合でも、それぞれの元素を識別して情報を得ることが出来る点で注目値する。

なお、着目した元素(X線異常散乱を起こす元素)の周囲の「環境構造」という視点に立つと、X線異常散乱法の有効性・適用性が拡大する。例えば、図2の模式図からも容易に理解できるように、試料中の元素Aの吸収端近傍の低エネルギー側で100~200 eV異なる2つの入射X線(E_1 および E_2)を選択して散乱強度を測定すれば、観測されるエネルギー依存性は元素Aの異常分散項 $f'(E)$ の変化に伴う情報のみとなる。なぜなら、他の元素のX線散乱因子はエネルギー E_1 および E_2 で殆ど変化しないので差し引き

ゼロと考えてよいからである。したがって、後に具体的な結果を応用例として示すが、例えば3成分系では6組のペア相関の重ね合わせに対してA元素の係わる3組のペア相関のみ、4成分系では10組のペア相関の重ね合わせに対してA元素の係わる4組のペア相関のみの情報となるので、解析が極めて容易となる⁷⁾。また、このX線異常散乱を利用した環境構造解析法の特徴は、基板上に成長させた薄膜あるいは容器に入れた液体試料などの測定に対して、有効性を発揮する。なぜなら、基板あるいは容器には含まれず、薄膜あるいは液体試料中に含まれる元素AのX線異常散乱実験を実施して得られる散乱強度のエネルギー依存性は自動的に基板あるいは容器の散乱強度を除去した情報に相当するからである(図2参照)。

その他、吸収端の高エネルギー側におけるXAFS領域に比べ吸収端より低エネルギー側では、図1のZnの例のとおり、異常分散項 $f'(E)$

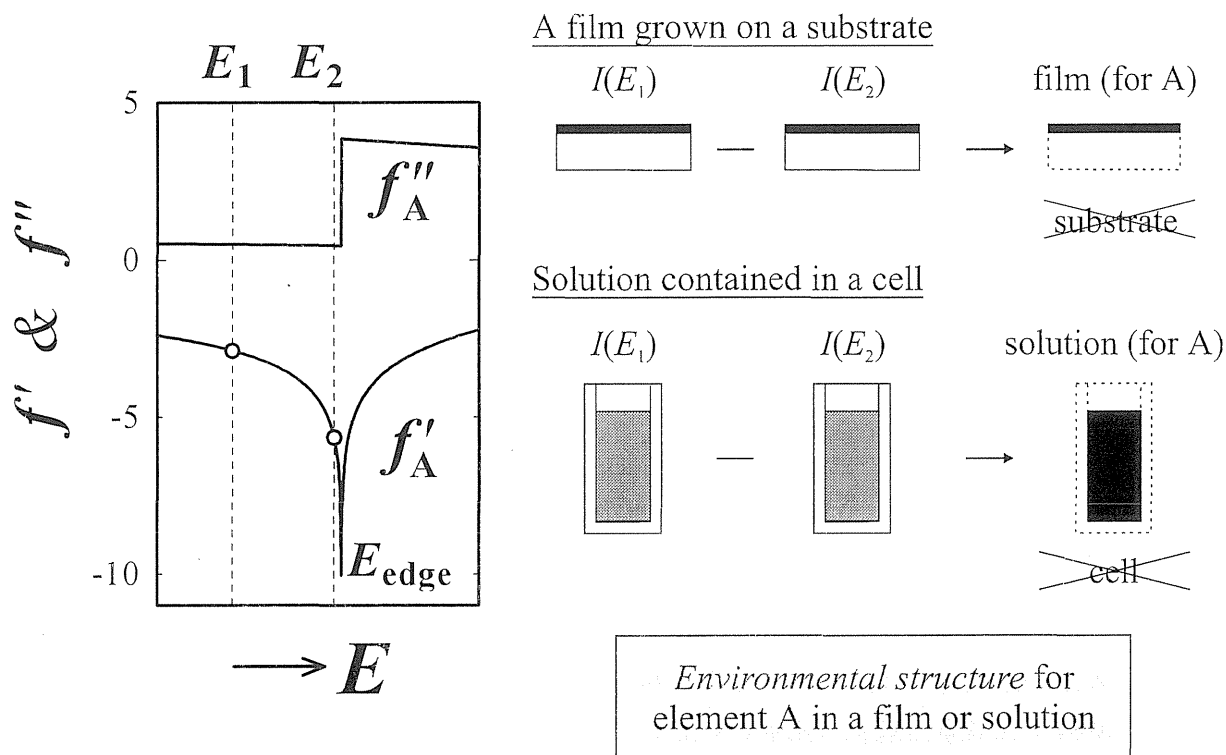


Figure 2. Schematic diagram for the application of AXS to the measurement for a film on a substrate and solution contained in a cell.

の理論値と実測値との一致が十分確認されており^{8,9)}、解析に用いる異常分散項の値の選択に伴う支障は殆ど問題にならないことも利点の1つである。

封入型 X 線管球から発生する特性 X 線 ($K\alpha$ 線あるいは $K\beta$ 線) を利用する実験では、エネルギーを自由に選択できないので、異常分散効果に伴う変化量は、たかだか数%程度であった。それでも、種々の物質の構造解析に「X 線異常散乱」を応用する試みは、単結晶の結晶学的極性の決定^{10,11)}、多結晶の規則相^{12,13)}あるいは陽イオン位置の決定¹⁴⁾、タンパク質の構造解析¹⁵⁾(実際には重元素置換を施す) など、幾つかの先駆的な報告がある。これに対して、超強力白色 X 線源であるシンクロトロン放射光が利用できるようになり、目的元素の吸収端近傍のエネルギーを自由に選択し、異常分散効果を最大限に活用できるようになった。この点でも、X 線異常散乱を応用した構造解析は、まさにシンクロトロン放射光利用の代表格の1つと言える。

3. X 線異常散乱測定を主目的とした装置例

X 線異常散乱の測定は、情報を得たい元素の吸収端付近に入射 X 線のエネルギーを正確に合わせることが、重要である。しかし、この点はシンクロトロン放射光の利用を前提にした場合、ビームラインの上流に、例えば2結晶モノクロメータを備えてさえいれば、試料の環境設定に必要な高温炉など以外に、特別な仕様は必要ない。図3は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン6Bあるいは7Cなどで、X 線異常散乱測定に利用されている多目的2軸ゴニオメータ (AXS-1)¹⁶⁾である。

容器に封入した融液試料に対しては、図3に例示する装置のみで X 線異常散乱の測定が可能であるが、最大でも結晶の場合の1/10程度に強度が減少する液体試料を対象とする測定では、自由

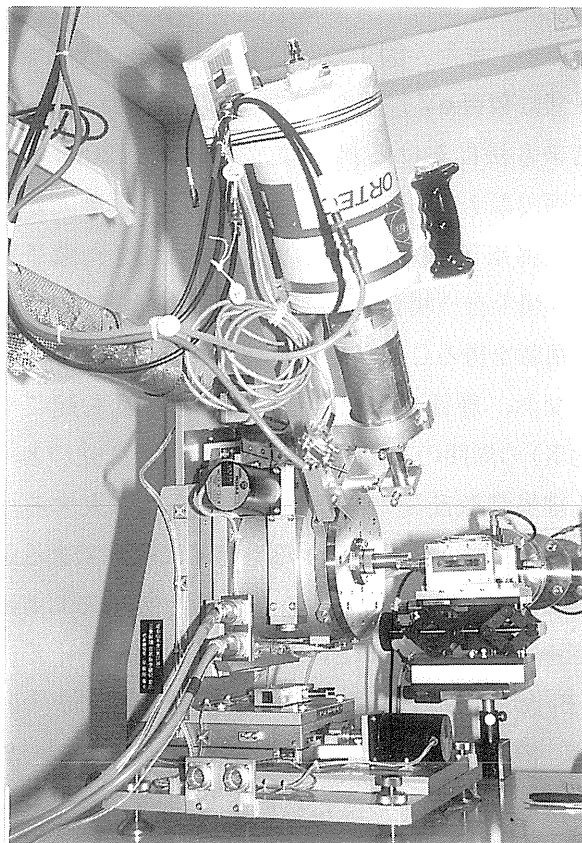


Figure 3. Overview of the apparatus (AXS-1) for the AXS measurement used at Photon Factory.

液面からの散乱を利用することが望ましい。この目的には、シンクロトロン放射光の方向を曲げ、試料の自由液面に一定の角度を持って入射させる必要がある。参考までに、高温の液体試料の自由液面を利用した反射法を実施するために最近開発された、ミラー装着用ゴニオメータ部の外観を図4に示す。

一方、入射 X 線の強度測定は、高強度領域における線形性の良いイオンチャンバーを通常用いる。一方、散乱後の X 線の検出は、一般にエネルギー分析可能な半導体検出器を利用することが望ましい。その理由は、以下の通りである。

理論的には吸収端より低いエネルギーの X 線を用いる限り、蛍光 X 線は励起されないはずである。しかし、吸収端に近いほど、例えば50 eV程度低いエネルギーを利用した測定では図5の例のように^{7,17)}、モノクロメータのバンドパスの広

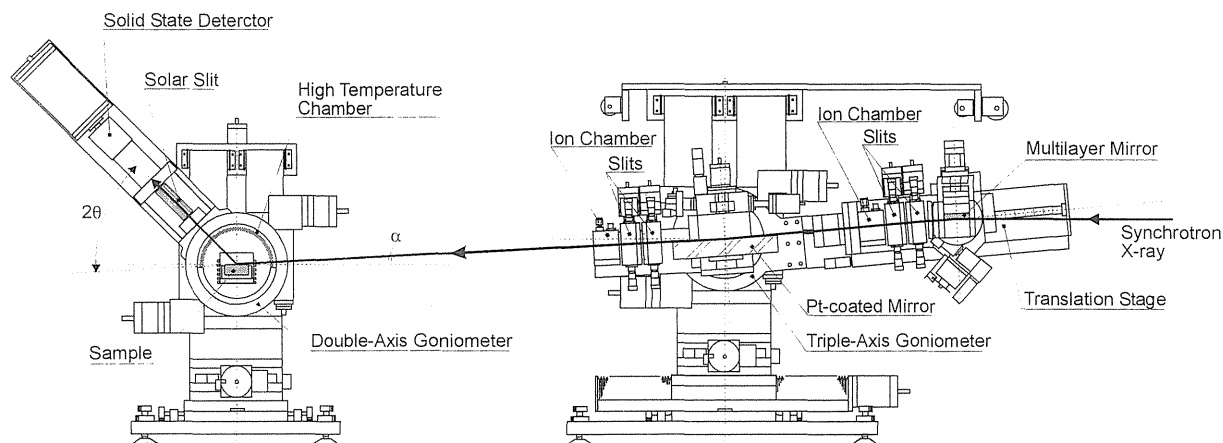


Figure 4. Schematic diagram of the AXS measurement in the reflection mode from free liquid surface by changing the beam direction using a multi-layers mirror system.

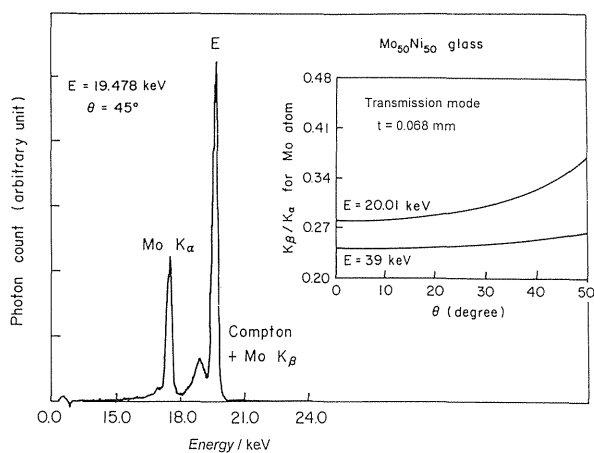


Figure 5. Typical spectrum of scattered X-ray photons in the measurement near the absorption edge using a Ge-SSD. The data are taken from ref. 17 for $\text{Mo}_{50}\text{Ni}_{50}$ glass near the Mo K-edge (20.01 keV).

がりや高調波による励起に伴う蛍光 X 線を検出する場合は殆どである。しかも、この蛍光 X 線は散乱強度との間に一定の関係がないので、正確な散乱強度を求める際に支障となる。現状では、蛍光 X 線は散乱 X 線と異なり指向性を持たないので、長めのスリット系を採用して混入を減らすなどの工夫をするとともに、エネルギー分析によって解決を図る方法が有効と考えられる。

半導体検出器のエネルギー分解能から判断して、目的とする弾性散乱強度と $K\alpha$ 線は実験的に分離できるが、 $K\beta$ 線は難しい。しかし、Bragg

条件をはずして $K\alpha$ 線および $K\beta$ 線の強度比を検討した結果、強度比はほぼ一定値を示すこと¹⁸⁾、また一定値をとらない場合でも、透過あるいは反射モードに依存するが、一定の角度依存性を有することが判明した¹⁷⁾。したがって、すべての測定中に $K\alpha$ 線の強度をモニターし、その $K\alpha$ 線の強度を基に目的とする弾性散乱強度に混入している $K\beta$ 線の寄与を分離除去すれば、X 線異常散乱に伴うエネルギー依存性を十分正確に求めることができる。

このように半導体検出器は、蛍光 X 線の分離除去には有効であるが、強い X 線が同時に入射した場合に信号として区別出来ない「不感時間」の問題がある。近い将来この支障は、半導体検出器そのものの改良・性能向上によって解決されることが期待できる。しかし、強い強度の放射光実験において現状では、この点に十分注意し、例えば半導体検出器に入る X 線の強度を 6000 cps 以下に押さえる等の配慮が望まれる。

4. X 線異常散乱を非周期系の構造解析に適用する場合のメリット

X 線異常散乱による構造解析は、結晶・非結晶を問わず利用できるが、動径分布解析など構造解析手段の限られている液体あるいはガラスのよ

うな長範囲の規則性を持たない非周期（非晶質）系を対象とする分野で、とくに有効性を発揮する⁷⁾。したがって、ここでは非周期系に適用する場合のメリットについて概括する。

液体あるいはガラスのような構造不規則系の原子分布を記述するには、時間的・空間的平均としての1次元的情報であるが、動径分布関数が有効である。動径分布関数の表現方法は種々あるが、任意の原子を基準に原子の存在確率密度 $\rho(r)$ あるいは平均数密度からのずれ $g(r)$ を距離の関数として表現する方法が採用されている。しかし、例えば A-B-C 3成分系では、通常の X 線散乱実験により直接得られる $\rho(r)$ の情報は、 $\rho_{AA}(r)$, $\rho_{AB}(r)$, $\rho_{AC}(r)$, $\rho_{BB}(r)$, $\rho_{BC}(r)$ および $\rho_{CC}(r)$ 6種類のペア相関の重ね合わせで、次式のように与えられる平均的な情報である。

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij} \rho_{ij}(r) / c_j \\ &= \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty Q [a(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2) \\ w_{ij} &= c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2 \quad (3) \end{aligned}$$

ここで c_j と f_j は、それぞれ成分 j の原子分率（濃度）および原子散乱因子、 ρ_0 は平均数密度である。また、 $a(Q)$ は Faber-Ziman form¹⁹⁾ で表した非周期系の構造因子で X 線散乱強度より直接求めることができ、電子単位で表わした干渉性 X 線散乱強度 $I_{eu}^{coh}(Q)$ と次式の関係で表現できる。

$$\begin{aligned} a(Q) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij} a_{ij}(Q) \\ &= [I_{eu}^{coh}(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)] / \langle f \rangle^2 \quad (4) \end{aligned}$$

ここで、 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ : 入射 X 線の波長, 2θ : 散乱角), $\langle f \rangle$ および $\langle f^2 \rangle$ は原子散乱因子および原子散乱因子の二乗の平均である。また、

$a_{ij}(Q)$ は部分動径密度関数 $\rho_{ij}(r)$ に対応する部分構造因子である。

(4)式から容易に理解できるように、同一試料について原子散乱因子を変化させた（実質的には w_{ij} を変化させることに相当する）独立の実験を多数実施して部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ を数学的に分離すれば、対応する部分動径密度関数 $\rho_{ij}(r)$ を求められるので、非周期系の構造の詳細を議論できる。この部分構造関数を導出するプロセス自身は原理的には比較的単純である。しかし、実際には小さな実験誤差が解析結果に拡大して反映するなどの課題があり^{20,21)}、2成分系における3つの部分構造関数の導出においても、各種測定技術・解析技術の進歩を取り入れた工夫が現在でも続けられている。

これに対して、対象とする系に含まれるすべての部分構造関数を分離導出するという観点には立たず、むしろ多成分非周期系については、ある特定元素の周囲の原子分布を表す「環境構造関数」を導出する手法が積極的に採用され、成果を挙げている。この特定元素（X 線異常散乱を強く起こす元素）周りの環境構造解析の原理を簡単に説明する。

多成分非周期系について対象となる元素を A とし、元素 A の吸収端近傍の低エネルギー側で X 線異常散乱測定を実施した場合に観測される散乱強度のエネルギー依存性 $\Delta I(Q) = I_{eu}^{coh}(Q, E_1) - I_{eu}^{coh}(Q, E_2)$ は、元素 A の係わる構造情報だけを反映する。言い換えると、次式の Fourier 変換を応用することによって元素 A 周囲の環境構造 $\rho_A(r)$ （部分構造関数 $\rho_{Aj}(r)$ の和）を導くことができる。

$$\rho_A(r) = \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty Q \Delta i_A(Q) \sin(Qr) dQ \quad (5)$$

$$\Delta i_A(Q) = \frac{\Delta I(Q) - [\langle f^2(Q, E_1) \rangle - \langle f^2(Q, E_2) \rangle]}{c_A [f'_A(E_1) - f'_A(E_2)] W(Q)} \quad (6)$$

$$W(Q) = \sum_{j=1}^n c_j \mathcal{R} [f_j(Q, E_1) + f_j(Q, E_2)] \quad (7)$$

ここで、 \mathcal{R} は括弧内の原子散乱因子の実数部分である。この環境構造解析は、対象が多成分系で多くの原子ペアの情報が交錯して解釈が困難な場合特に有効である。すなわち A-B-C 3 成分系では、元素 A の異常散乱実験結果は $\rho_{AA}(r)$, $\rho_{AB}(r)$ および $\rho_{AC}(r)$ の 3 種類の相関のみを反映しているため、解析が容易となる。なお、X 線異常散乱による環境構造解析結果は、目的元素の周囲の情報を与えるという点で、EXAFS 解析の結果に類似しているが、最近接付近の距離および配位数の情報さえ未知である非周期系を対象とする場合、データ解析に必要なパラメータの多い EXAFS 法に比べ使い易く、信頼性の高い情報が得られる^{7,22)}。また、この環境構造解析という手法は、非周期系ばかりでなく、結晶、準結晶^{23,24)}あるいは超微粒子²⁵⁾などにもそのまま適用できる。

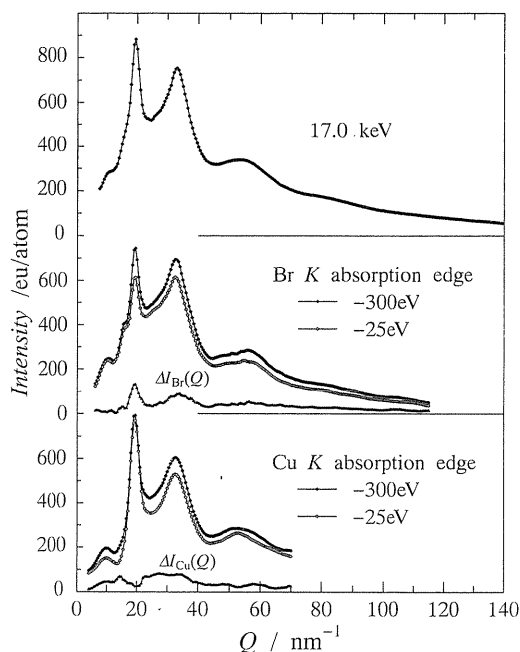


Figure 6. Coherent intensity profiles of the molten CuBr in electron units per atom.

5. X 線異常散乱を利用した構造解析

5.1 応用例 1 溶融 CuBr の部分構造解析

貴金属ハライドの幾つかは、室温で電解質溶液に匹敵するイオン伝導度を示す。この「超イオン導電特性」は、伝導を担う貴金属陽イオンの分布に係わることが議論されているが、部分構造の視点を含む構造的特徴の詳細については、まだ十分解明されていない。そこで、溶融 CuBr について X 線異常散乱法によって試みられた部分構造解析に関する最近の結果²⁶⁾を以下に示す。

Table 1. Anomalous dispersion terms $f'(E)$ and $f''(E)$ used in this work.

Energy	$f'_{\text{Cu}}(E)$	$f''_{\text{Cu}}(E)$	$f'_{\text{Br}}(E)$	$f''_{\text{Br}}(E)$
8.680 keV (Cu K - 300 eV)	-3.062	0.514	-0.900	1.121
8.955 keV (Cu K - 25 eV)	-5.578	0.485	-0.961	1.061
13.170 keV (Br K - 300 eV)	0.002	2.064	-3.366	0.527
13.445 keV (Br K - 25 eV)	0.040	1.993	-5.815	0.507
17.0 keV	0.255	1.329	-0.481	2.572

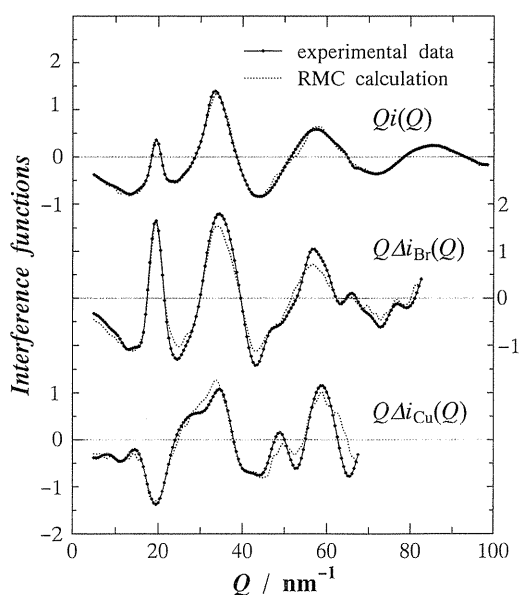


Figure 7. The ordinary interference function $Q_i(Q)$ and the environmental interference functions $Q\Delta I_{\text{Br}}(Q)$ and $Q\Delta I_{\text{Cu}}(Q)$ of molten CuBr. Solid lines correspond to the experimental data. Dotted lines denote values calculated by RMC method.

図6は石英セルに熔融 CuBr を充填し、透過法によって Cu K 吸収端 (8.979 keV) および Br K 吸収端 (13.474 keV) から25および300 eV 低いエネルギーを用いて測定を実施した場合に観測された散乱強度のエネルギー依存性である。なお、図6には2つの元素の吸収端から離れた17.0 keV の入射 X 線を用いた測定結果も併記し、かつ参考までに、これらの測定における異常分散項

の値を表1にまとめて示す。これらの測定データを基に確立された手順を踏めば、図7に示す干渉関数 $i(Q) = [a(Q) - 1]$ を得る。未知数3に対して、3種類の独立なデータを得ているので、次式で与えられるマトリックスを解けば、部分構造因子 $a_{\text{CuCu}}(Q)$, $a_{\text{CuBr}}(Q)$ および $a_{\text{BrBr}}(Q)$ を算出できる。

$$\begin{pmatrix} \Delta i_{\text{Cu}}(Q, E_1, E_2) \\ \Delta i_{\text{Br}}(Q, E_3, E_4) \\ i(Q, E_5) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{c_{\text{Cu}} \mathcal{R} \{f_{\text{Cu}}(Q, E_1) + f_{\text{Cu}}(Q, E_2)\}}{W(Q, E_1, E_2)} & \frac{c_{\text{Br}} \mathcal{R} \{f_{\text{Br}}(Q, E_1) + f_{\text{Br}}(Q, E_2)\}}{W(Q, E_1, E_2)} & 0 \\ 0 & \frac{c_{\text{Cu}} \mathcal{R} \{f_{\text{Cu}}(Q, E_3) + f_{\text{Cu}}(Q, E_4)\}}{W(Q, E_3, E_4)} & \frac{c_{\text{Br}} \mathcal{R} \{f_{\text{Br}}(Q, E_3) + f_{\text{Br}}(Q, E_4)\}}{W(Q, E_3, E_4)} \\ c_{\text{Cu}}^2 f_{\text{Cu}}^2(Q, E_5) & 2c_{\text{Cu}} c_{\text{Br}} f_{\text{Cu}}(Q, E_5) f_{\text{Br}}(Q, E_5) & c_{\text{Br}}^2 f_{\text{Br}}^2(Q, E_5) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\text{CuCu}}(Q) - 1 \\ a_{\text{CuBr}}(Q) - 1 \\ a_{\text{BrBr}}(Q) - 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

この部分構造算出プロセスは、原理的にはとくに難しい点はないようにみえる。しかし、表1からも容易に理解できるように、実際には異常分散効果に伴って変化する散乱強度の変化量は、例えば同位体置換中性子散乱実験に比べ必ずしも十分大きくないので、マトリックスを解く場合に pivot の除数が小さい場合、わずかな実験誤差が解析結果に拡大されて反映することが知られている。したがって、(8)式を直接解いて得られる結果には、図8に示すような幅を伴う。これは熔融 CuBr に固有の結果ではなく、現状の部分構造解析においては一般的である。したがって、目的とする部分構造の情報はこの幅の中にあると考え、むしろこの結果から如何に妥当性のある解を導き出すかが重要である。

このような現状の支障を乗り越え部分構造を決定する手法の1つに、McGreevy ら²⁷⁾によって提案され、液体の構造研究において成果をあげている Reverse Monte Carlo Simulation 法と組み合わせる解析法が注目されている。Simulation の手順の詳細は原著²⁶⁾にゆずるが、初期条件は Cu⁺ イオン864個、Br⁻ イオン864個の合計1728個、数密度 = 36.30 atoms/nm³, L = 3.624 nm に設定し計算を開始、実験データとの統計変動差に相当する次式で与えられる χ^2 値が、最小になるように計算を繰り返す。

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^n \frac{\{i(Q_m) - i^c(Q_m)\}^2}{\sigma^2(Q_m)}$$

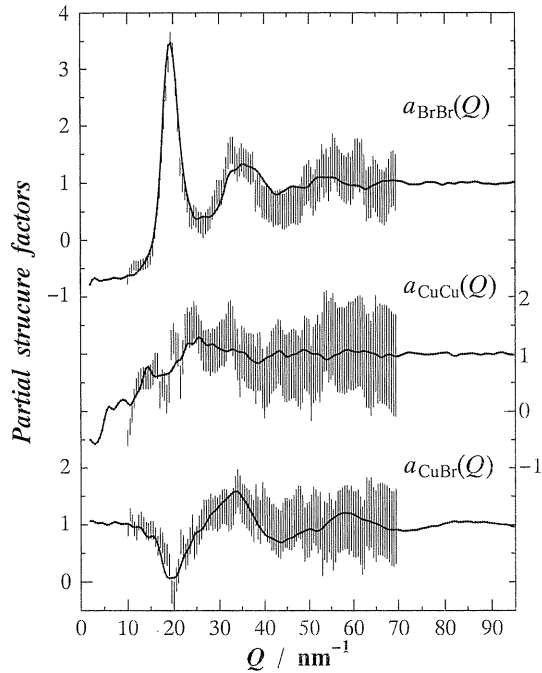


Figure 8. The three partial structure factors for molten CuBr. Solid lines correspond to the values calculated by RMC method.

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{m=1}^{n'} \frac{\{\Delta i_{\alpha}(Q_m) - \Delta i_{\alpha}^c(Q_m)\}^2}{\sigma_{\alpha}^2(Q_m)} \quad (9)$$

こうして得られた部分構造が、図8の実線である。すなわち、この手法は Reverse Monte Carlo Simulation 法を、現状では避け得ない実験誤差の中で最も妥当と考えられる値を選択するのに利用していることになる²⁶⁾。Reverse Monte Carlo Simulation 法を用いて得た部分構造解析結果は、十分条件を満足していないかもしれないが、少なくとも3つの独立した実験データを図7に示すように再現できる必要条件を満足するという意味で、高い信頼性を有すると判断できる。この手順で決定した部分動径分布関数を図9に示す。

熔融 CuBr の構造自身の特徴に関する詳細は原著に譲るが、例えばこの部分構造解析結果は、Cu-Cu ペア相関は極めて弱く、熔融 CuBr 中で Cu⁺ イオンが自由に動き得ることを暗示し、かつ Cu-Cu ペア相関の最近接距離は Br-Br ペアの場合に比べ小さく、Cu⁺ イオンは異種ペア相関

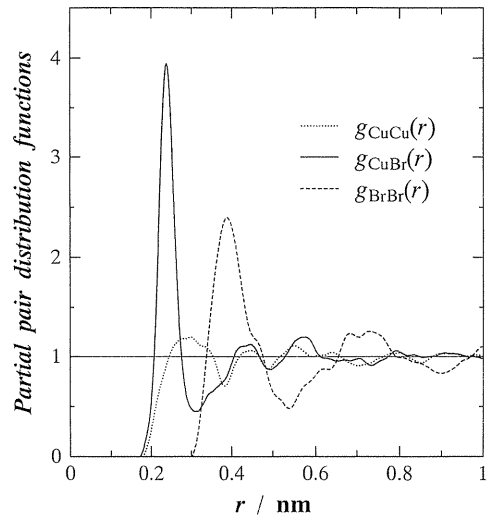


Figure 9. The three partial pair distribution functions for molten CuBr.

の第一近接殻付近を透過していることを示唆している。これは異種ペア相関の電荷移動に伴う、Cu-Cu ペア相関のクーロン力の減少に関係すると考えられる。事実、その傾向は、実測データを基に Modified Hypernetted-Chain 方程式を解いて得られるペアポテンシャルでも確認されている²⁸⁾。今後の発展が期待できる。

5.2 応用例2 (CuI)_{0.3}(Cu₂O)_{0.35}(MoO₃)_{0.35} 超イオン導電ガラスの環境構造解析

沃化銀あるいは沃化銅を含むガラスにおいて、室温で $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ という高いイオン伝導性が見いだされ、その高イオン伝導性はもちろん、透明性、等方均質性、組成に対する大きな自由度などの観点からニューガラスと呼ばれる機能性材料の1つとして注目を集めている。イオン伝導機構を議論する上での基礎となるガラス構造について、幾つかの構造モデルが提唱されてはいるが^{29,30)}、4つの元素を含む多成分系のため通常の回折実験では定量的解析は事実上不可能で、十分な情報がない現状である。このような課題に対して、目的元素の環境構造を距離の関数として導出できる X 線異常散乱法が有効性を発揮する。

(CuI)_{0.3}(Cu₂O)_{0.35}(MoO₃)_{0.35} ガラスについて、Cu および Mo の K 吸収端 (20.002 keV) より、-25 および -300 eV 離れた入射 X 線エネルギーを選択して実施した X 線異常散乱測定の結果、得られた Cu および Mo の環境構造に対応する干渉関数を図10に、通常の単一エネルギーによる結果とともに示す³¹⁾。また、この結果を Fourier 変換して得られる動径分布関数を図11に示す。このガラスは4つの成分を含むので、通常の散乱実験の情報は10組のペア相関を反映した結果である。しかし、X 線異常散乱を利用した環境構造解析結果は4組のペア相関のみ、例えば Mo の場合 Mo-O, Mo-Mo, Mo-I および Mo-Cu ペア相関のみを考慮すればよい。図11において、通常の動径分布関数に見られる0.19 nm 付近の第1ピークは、構成元素のイオン半径の情報から Cu-O と Mo-O ペア相関の重ね合わせと見なす以外

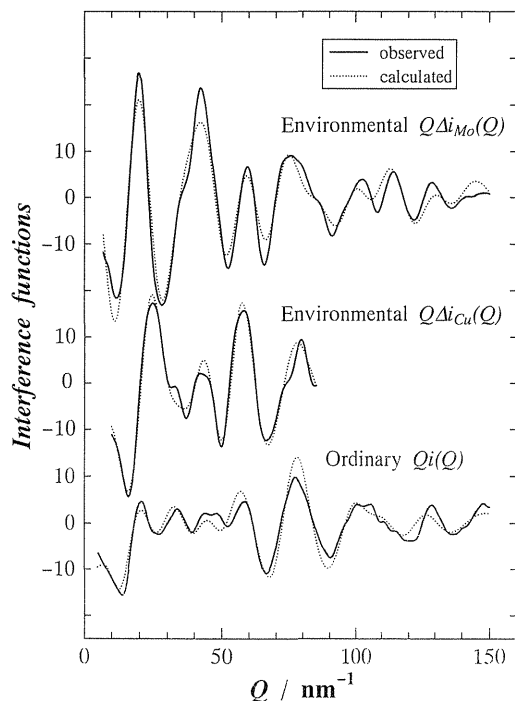


Figure 10. The ordinary interference function $Q_i(Q)$ and the environmental interference functions $Q\Delta i_{Mo}(Q)$ and $Q\Delta i_{Cu}(Q)$ of the $(CuI)_{0.3}(Cu_2O)_{0.35}(MoO_3)_{0.35}$ glass. Solid lines correspond to the experimental data. Dotted lines denote values calculated by the least-squares variational method of Narten *et al.*³²⁾

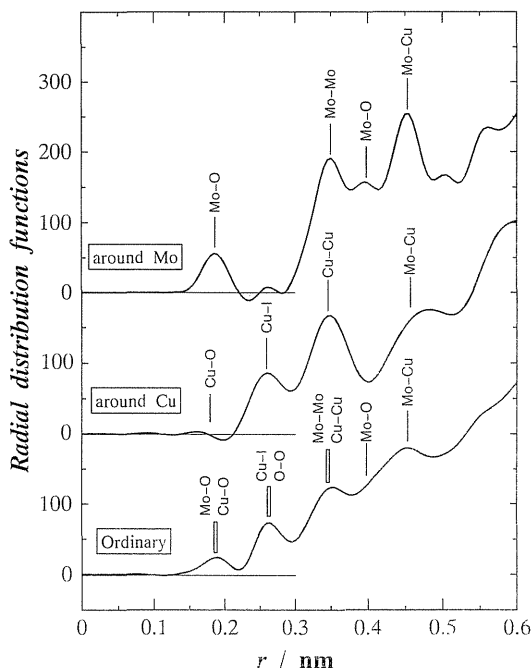


Figure 11. Ordinary radial distribution function (RDF) and environmental RDFs around Mo and Cu of the $(CuI)_{0.3}(Cu_2O)_{0.35}(MoO_3)_{0.35}$ glass.

になく、それ以上の情報は得られない。しかし、Cu-O 原子ペア相関が Cu の環境動径分布関数にはほとんど観測されないことから通常の RDF の第1ピークは Mo-O のペア相関のみの寄与と考えられる。一方、Cu-I ペア相関と予想される 0.26 nm のピークは Mo の環境動径分布関数には観測されず、X 線異常散乱実験が十分機能していることを示している。

最近接のペア相関に関する距離およびその配位数は、対応するピークの位置と面積によって算出できる。しかし、第2、第3近接などのペア相関についても合理的な動径分布解析を行うには、結晶構造などを基礎に設定した構造モデルを出発情報として最小自乗法によって最適化する Narten らの手法³²⁾が効果的である。この手法は、近距離領域では相関を持つが距離が離れると急激に相関が消失し平均構造に近づく傾向を示す多成分非周期系に対して有効なことが知られている。具体的には、このような系の干渉関数は、幾つかのペア相関の距離、配位数および平均自乗変位を用い

た Debye の式の和として与えられる近接領域構造の寄与部分と、比較的無秩序に平均的な原子分布を示す連続構造領域からの寄与部分の和と考えてよいという物理的描像に基礎を置いている。

この手法を $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ ガラスについて得られた3つの独立した実験データに適用し、図10の点線で示すように3つを同時に再現できるペア相関の距離および配位数を、最小自乗法によって算出した。得られた結果を表2にまとめて示す。これらの結果、次の事項が定量的に解明された。

Moは0.187 nmの距離に6.1個の酸素原子に囲まれている。この事実は、ガラス構造中の基本構造単位が MoO_6 八面体であることを示唆している。また、Cuは距離0.261 nmにおいて平均1.3個の酸素イオンに囲まれている。この値は結晶および熔融 $\text{CuI}^{33)}$ で認められる配位数4に比べ小さいが、CuIとして添加されたCuイオン1個当たりのヨウ素イオンの配位数は約4.3と換算できる。また、熔融CuIにおいて約0.34 nm付近に認められる最近接Cu-Cuペア相関が、このガラス中にも見出される。したがって、熔融CuI類似の環境下に置かれた Cu^+ イオンがガラス構造中に存在し、これがイオン伝導に寄与すると考えられる。なお、ここに例示したCu-I-Mo-O系イオン導電性ガラスの構造解析結果は、X線異常散乱による環境構造解析の有効性を明瞭に提示してい

るが、このイオン導電性ガラスの構造自身は、試料の作成方法や組成のわずかなずれ等によって変化する可能性があるので³⁴⁾十分留意願いたい。

5.3 応用例3 結晶フェライトにおける陽イオンサイトの精密決定

スピネル型の結晶構造を持つ物質における陽イオンサイトは、酸素4配位と酸素6配位のサイトの2種類があり、磁氣的性質はそれぞれのサイトを占有する元素の種類とその量に密接に関連することが知られている³⁵⁾。 MFe_2O_4 で記述されるスピネルフェライトはその代表例であるが、磁氣的性質の改良を目的にFeと置換する元素Mは、Feと原子番号の近いZn, CoあるいはNiなどのため、通常解析では陽イオンサイトを決定することは容易ではない。この課題に対して、対象となる元素の吸収端近傍で生ずるX線異常散乱を利用する解析は極めて有効である。X線散乱因子 f が、異常分散効果に伴って示すエネルギー依存性を利用する点で、前述の非周期系の場合と本質的な違いはない。しかし、いわゆる「消滅則」を満足する結晶系では回折ピークのエネルギー依存性に正負が観測されるので、この特徴に応じた取り扱いが行われる。

面指数 hkl 反射に対応するピークの積分強度 I_{hkl} は、次式のように、結晶学的構造因子 F_{hkl} の絶対値の二乗に比例することが知られている¹⁾。

$$I_{hkl}(E) = KpI_0(E)\lambda^3PLA|F_{hkl}|^2/v_c^2 \quad (10)$$

ここで、 K はスケール因子、 p は多重因子、 P は偏向因子、 L はLorentz因子、 A は吸収因子、 $I_0(E)$ は入射X線の強度および v_c は単位格子の体積である。

スピネル構造における結晶学的構造因子 F_{hkl} は、酸素4配位のtetrahedralサイトと酸素6配位のoctahedralサイト、さらに酸素が占有するサイトを用いて次式で与えられる³⁶⁾。

Table 2. Comparison of the structural parameters of the near neighbor correlations for the $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ glass determined by the least-squares variational method.

Pairs	r/nm	N
Mo-O	0.187 ± 0.002	6.1 ± 0.4
Mo-Mo	0.350 ± 0.004	3.8 ± 0.5
Mo-Mo	0.394 ± 0.002	2.5 ± 0.2
Cu-O	0.186 ± 0.006	0.5 ± 0.4
Cu-I	0.261 ± 0.004	1.3 ± 0.4
Cu-Cu	0.341 ± 0.002	7.7 ± 0.3
Mo-Cu	0.449 ± 0.002	1.3 ± 0.6

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} = & f_{tet} \exp [B_{tet} (\sin \theta / \lambda)^2] \\
 & \times \sum \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] \\
 & + f_{oct} \exp [B_{oct} (\sin \theta / \lambda)^2] \\
 & \times \sum \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] \\
 & + f_{oxy} \exp [B_{oxy} (\sin \theta / \lambda)^2] \\
 & \times \sum \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (11)
 \end{aligned}$$

ここで、 B は温度因子である。さらに酸素 4 配位を占める Fe^{3+} イオンの比率を x で表すと、酸素 4 配位および酸素 6 配位のサイトの散乱因子は、それぞれ次式で表すことができる。

$$f_{tet} = (1-x)f_M + xf_{\text{Fe}}, \quad f_{oct} = \frac{x}{2}f_M + \frac{(2-x)}{2}f_{\text{Fe}} \quad (12)$$

$x=0$ はすべての陽イオンが酸素 4 配位、 $x=1$ はすべての陽イオンが酸素 6 配位のサイトを占める場合に相当する。

X 線異常散乱を生ずるような領域で 2 つのエネルギー E_1 および E_2 を選択し測定した各ピークの強度比 $r_{hkl, \text{exp}}$ は、次式から容易に理解できるように結晶学的構造因子の自乗に比例する。

$$r_{hkl, \text{exp}} = I_{hkl}(E_1) / I_{hkl}(E_2) \propto |F_{hkl}(E_1)|^2 / |F_{hkl}(E_2)|^2 \quad (13)$$

一方、指定の位置を特定の元素が占めると仮定すれば、(11)式を用いて結晶学的構造因子が計算できるので各ピークの強度比 $r_{hkl, \text{cal}}$ を算出できる。例えば ZnFe_2O_4 において酸素 4 配位を占める Zn^{2+} イオンの割合を変化させた場合の $|F_{hkl}(E_1)|^2 / |F_{hkl}(E_2)|^2$ の計算例を図 12 に示す。なお、ここで、440 面は酸素 4 配位および 6 配位の 2 つのサイトからの寄与が等しいこと、222 面は酸素 6 配位を占める陽イオンの寄与のみで、酸素 4 配位の位置を占有する陽イオンには全く無関係なため一定値を示す。

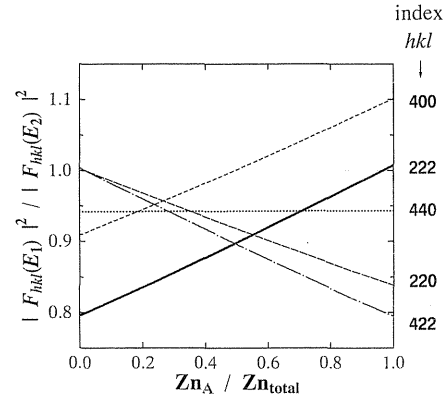


Figure 12. The ratio of crystallographic structure factors calculated at two energies of E_1 and E_2 as a function of Zn_A occupying the tetrahedral A-site in ZnFe_2O_4 .

具体的な陽イオンの分布は、通常 Rietveld 法³⁷⁾と組み合わせて、 $I_{hkl}(E_1) / I_{hkl}(E_2)$ の測定値と x を変化させて算出した $|F_{hkl}(E_1)|^2 / |F_{hkl}(E_2)|^2$ の値を比較し、次式で定義される R_{AXS} 因子が最小となるような、すなわち最も実測データをよく再現する x の値を決定する。

$$R_{\text{AXS}} = \sum [r_{hkl, \text{exp}} - r_{hkl, \text{cal}}]^2 / \sigma_{hkl, \text{exp}} \quad (14)$$

ここで $\sigma_{hkl, \text{exp}}$ は $(1 - r_{hkl, \text{exp}})^{-2}$ の重み分率である。

最近、放射光 X 線異常散乱法を応用し、 ZnFe_2O_4 および CoFe_2O_4 における Zn^{2+} あるいは Co^{2+} イオンの占有サイトが検討された³⁶⁾。図 13 は ZnFe_2O_4 の場合に観測された 222 および 422 反射に対応するピークの、Zn あるいは Fe の K 吸収端におけるエネルギー依存性の測定例を示す。このような散乱強度比 $I_{hkl}(E_1) / I_{hkl}(E_2)$ の測定値と、 x を変化させて算出した $|F_{hkl}(E_1)|^2 / |F_{hkl}(E_2)|^2$ の計算値との比較、さらには Rietveld 解析との組み合わせにより、 ZnFe_2O_4 ではすべての Zn^{2+} イオンが酸素 4 配位のサイトを占めること、一方、 CoFe_2O_4 では全 Co^{2+} イオンの 25% が酸素 4 配位のサイトに分布していることが、定量的に明らかにされた³⁶⁾。参考までに、この 2 種類のスピネルフェライトにおける $r_{hkl, \text{exp}}$ あるいは $r_{hkl, \text{cal}}$

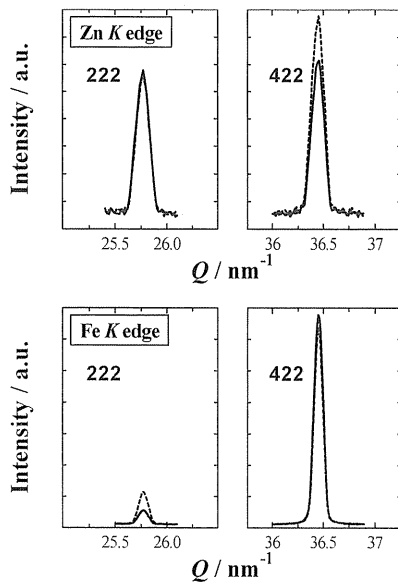


Figure 13. The diffraction peak intensities of ZnFe_2O_4 measured with two energies at the K-absorption edge of Fe and Zn. Solid (7.086 keV), dashed (6.961 keV) for Fe and solid (9.636 keV) and dashed (9.511 keV) for Zn, respectively.

Table 3. The values of $r_{hkl, \text{exp}}$ obtained by the present AXS measurements, $r_{hkl, \text{cal}}$ calculated from the model cation distribution and the resultant inversion parameter x for ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4

	Reflection	ZnFe_2O_4		CoFe_2O_4	
		$r_{hkl, \text{exp}}$	$r_{hkl, \text{cal}}$	$r_{hkl, \text{exp}}$	$r_{hkl, \text{cal}}$
Fe AXS	422	1.02	1.00	0.83	0.83
	222	0.40	0.41	0.66	0.67
Co AXS	422			0.98	0.98
	222			0.88	0.86
Zn AXS	422	0.76	0.79		
	222	1.02	1.01		
inversion parameter x		0.00		0.78	

の値を表3にまとめて示す。

この異常分散効果を利用する精密定量解析は、試料に含まれる元素の数に対応する情報をプラスして利用できるため、消滅則を利用した結晶学的構造因子の解析、Rietveld解析³⁷⁾などを実行する場合も解の収束が早く、定量的な解を得ることが容易となる。したがって、超伝導酸化物³⁸⁾や超イオン導電体結晶³⁹⁾などの精密構造解析にも好都合であり、今後の発展的利用が期待できる。

5.4 応用例4 薄膜の表面原子数密度の決定

X線に対する物質の屈折率 $n(E)$ は、1よりわずかに小さい程度であるため、X線を光学平坦な表面に対して、非常に浅い角度で入射させると「全反射」が起こる。この全反射臨界角 α_c 以下の角度でX線の強度は、表面の深さ方向に対し指数関数的に減衰する。この現象を利用し、X線の侵入深さを制御して表面近傍の情報を取り出す手法が全反射X線表面回折法である^{40,41)}。

一方、未知の物質表面近傍の構造解析を行うには物質構成元素の絶対量(原子数密度)を知る必要がある。物質表面近傍の組成についてはSIMS, XPS等の表面分析手法により比較的容易に決定できるが、密度はバルク材料に用いる手法の表面への応用は事実上不可能であり、実験的に求めることは極めて困難な状況にある。この研究上の支障を打破する手段の1つとして、X線異常散乱と全反射現象を組み合わせた斜入射X線異常反射法(Anomalous Grazing X-ray Reflectometry: AGXR)⁴²⁾がある。この新しい物質表面近傍の数密度測定法の原理および応用例を、以下に紹介する。

全反射臨界散乱ベクトルに対応する $\alpha_c(E)/\lambda$ と異常分散項との関係は、次式で与えられる。

$$\frac{\alpha_c(E)}{\lambda} = \sqrt{\frac{r_e}{\pi} \sum_k \rho_k (Z_k + f'_k(E))} \quad (15)$$

ここで、 Z_k および ρ_k は k 元素の原子番号と数密度、 r_e は電子の古典半径である。通常エネルギー領域では、異常分散項の(15)式への寄与は小さいので、臨界散乱ベクトルのエネルギー依存性はほとんど無視できる。しかし、入射X線のエネルギーが物質を構成する元素の吸収端に近い場合、異常分散効果によって原子のX線に対する前方への散乱能が減少し、その結果 $\alpha_c(E)/\lambda$ は図14のように小さくなる。その変化量は異常散乱を起こしている原子数に依存する。この異常分散

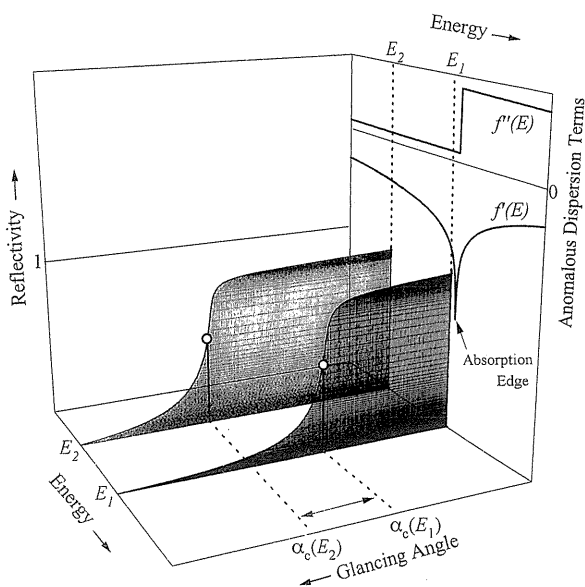


Figure 14. Schematic diagram of the experimental mode by the AGXR method.

効果が顕著となる吸収端近傍での全反射臨界散乱ベクトルの大きな変化を利用する手法が、AGXR法である。

例えば、元素Aの吸収端に近い2種類のエネルギー(E_1 と E_2)において、それぞれの $\alpha_c(E)/\lambda$ を測定した場合、着目しているA以外の構成元素の($Z_k + f_k'(E)$)のエネルギー依存性は通常無視できる程度に小さいので、 $(\alpha_c(E)/\lambda)^2$ の変化量は次式で近似できる。

$$\Delta \left(\frac{\alpha_c(E)}{\lambda} \right)^2 \cong \rho_A \frac{r_e}{\pi} \{ f_A'(E_1) - f_A'(E_2) \} \quad (16)$$

この関係式から理解できるように、全反射臨界散乱ベクトルのエネルギー依存性 $\Delta(\alpha_c(E)/\lambda)^2$ と異常分散項のエネルギー依存性 $[f_A'(E_1) - f_A'(E_2)]$ は線形の関係にあって、その勾配はA元素の数密度 ρ_A を与える。臨界角におけるX線の物質への侵入深さは、数10 nm程度である。したがって、AGXR法で求められる数密度は、物質表面から数10 nm深さ領域の平均の数密度と考えられる。

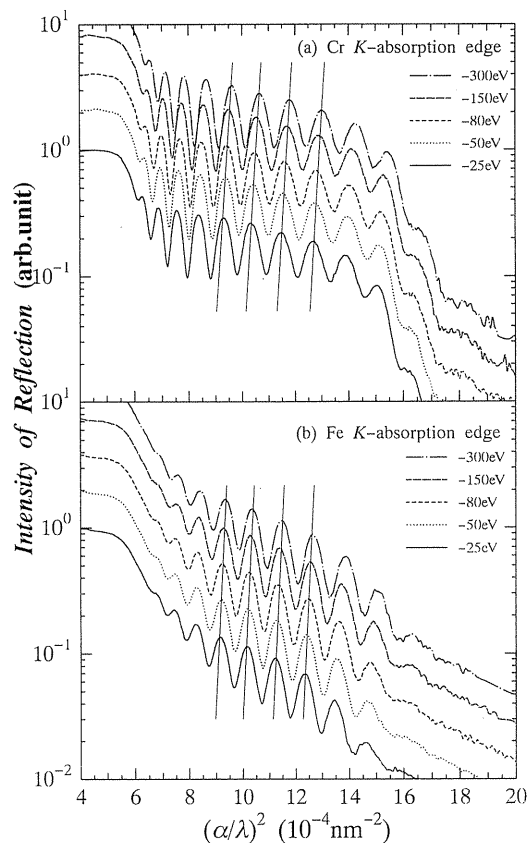


Figure 15. Experimental reflection curves of gold-colored stainless steel measured at the lower energy side of Cr K (5.989 keV) and Fe K absorption edges (7.113 keV).

ステンレス鋼表面上に薄く形成しているクロム酸化膜について、Cr K吸収端(5.989 keV)およびFe K吸収端(7.113 keV)近傍の入射X線を用いて得た、斜入射X線異常反射率曲線を図15に示す⁴²⁾。いずれの場合も反射率曲線に振動構造が認められるが、この振動成分は酸化膜の最表面で反射したX線と、酸化膜とステンレス基板の界面で反射したX線の干渉によって生じる。この振動成分はcosine関数で表され、その周期は膜厚に依存し、この振動成分の解析によって膜厚が算出できることが知られている。また、振動部の位相のずれは臨界角のシフトと厳密に等しい⁴³⁾。図15から明らかのように、入射X線のエネルギーが変化してしても反射率の振動の周期は変わらないが、振動の位相には系統的なシフトが認められる。図16は、 $\Delta(\alpha_c(E)/\lambda)^2$ を $f_{Cr}'(E)$ あ

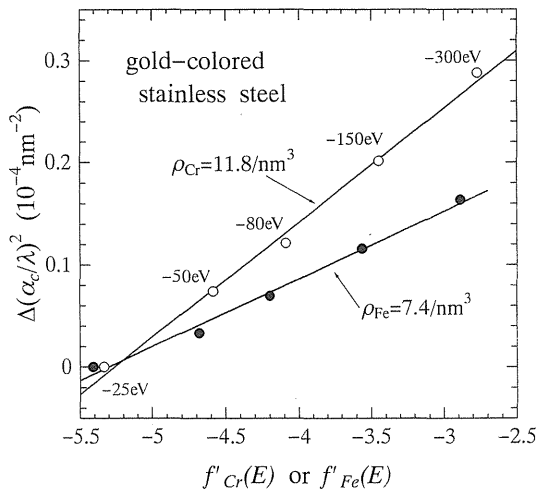


Figure 16. Plots of $\Delta(\alpha_c(E)/\lambda)^2$ for gold-colored stainless steel as a function $f'_{Cr}(E)$ or $f'_{Fe}(E)$.

あるいは $f'_{Fe}(E)$ の関数として示した結果である。それぞれの直線の傾きから算出されるステンレス鋼表面酸化膜中のCrとFe原子の数密度は、 11.8 ± 0.4 atoms/nm³ および 7.4 ± 0.3 atoms/nm³ で、その組成比はCr/Fe=1.59となり、この値はAuger電子分光法で得られた結果 (Cr/Fe=1.5)⁴⁴⁾と矛盾しないことが確認された。

AGXR法は、臨界散乱ベクトルの差を計算する過程で角度の誤差が相殺されるので、角度の絶対値の厳密な決定が必要でないことが利点である。また、AGXR法は、結晶・非結晶を問わず種々の物質に対して適用可能である。ただし、X線異常散乱の利用において一般的に言えることであるが⁷⁾、数at%以下の微量元素に対してAGXR法単独の測定だけでは、必ずしも十分な感度が得られない点に留意すべきである。

6. おわりに

元素に固有なエネルギーで生ずる「X線異常分散効果」を積極的に利用する構造解析は、本稿に示した4つの例からも明らかなように、結晶・非結晶あるいはバルク・薄膜を問わず多くの物質の、さまざまな状態について有効である。とくに、多成分系で、かつ原子番号の近い元素が含ま

れる場合に威力を発揮する。さらに、物質表面・界面に関する構造研究に対して、実用条件に相当する大気圧下で、非破壊的に物質表面の深さ方向の情報が得られる全反射X線表面回折・反射率測定とX線異常散乱を組み合わせることも、非常に有効な手段と考えられる。なお、本稿では紙面の都合で紹介できなかったが、X線異常散乱法を応用すれば、構造不均一領域のサイズを求めるX線小角散乱(SAXS)の解析において、構造不均一を引き起こしている元素を特定した議論にまで踏み込むことが可能となること^{45,46)}、あるいは多量に存在する水分子の情報に覆われて通常の方法では難しい「溶質」に関する情報を精度良く取り出し^{47,48)}、詳細な議論が可能なことなど、興味ある結果が得られている。X線異常散乱法は、とくにシンクロトロン放射光の利用によって、対象となる元素の原子番号に対してK吸収端の利用で20~25%、L吸収端の利用で40~50%近くまで増大できるので、今後の発展が大いに期待できる。

最後に、筆者等が展開してきたX線異常散乱の研究は、多くの方々の直接・間接の協力を得た結果、初めて可能になった。とくに、主要研究室メンバーであった松原英一郎先生(京都大)、杉山和正先生(東北大)、太田弘道先生(茨城大)、共同研究者の田巻繁先生(新潟大)、武田信一先生(九大)、佐久間隆先生(茨城大)、江上毅先生(Pennsylvania大)、あるいは放射光利用について助言と支援を頂いた岩崎博先生、松下正先生、安藤正海先生、下村理先生、野村昌治先生、石川哲也氏、小山篤氏に改めて感謝します。

参考文献

- 1) R. W. James: *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, G. Bell & Sons, London, (1954).
- 2) G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Editors): *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, North-Holland, Amsterdam, (1994).
- 3) see for example, L. V. Azaroff: *Rev. Mod. Phys.* **35**, 1012 (1963).

- 4) T. Shiraiwa, T. Ishimura and M. Sawada: J. Phys. Soc. Japan **13**, 847 (1958).
- 5) D. T. Cromer and D. Liberman: J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 6) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: 放射光 **1**, 47 (1988); 日本語訳, 日本結晶学会誌 **31**, 263 (1989).
- 7) Y. Waseda: *Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1984).
- 8) U. Bonse and G. Materlik: Zeit. Physik **B24**, 189 (1976).
- 9) K. Shinoda, K. Sugiyama and Y. Waseda: High Temp. Mater. Process **14**, 75 (1995).
- 10) A. N. Mariano and R. E. Henneman: J. Appl. Phys. **34**, 384 (1963).
- 11) S. Hosoya and T. Fukamachi: J. Appl. Cryst. **6**, 396 (1973).
- 12) R. J. Wakelin and E. L. Yates: Proc. Phys. Soc. **B66**, 221 (1953).
- 13) H. G. Baer: Zeit. Metallkde. **49**, 614 (1958).
- 14) L. P. Skolnick, S. Kondo and L. R. Lavine: J. Appl. Phys. **29**, 198 (1958).
- 15) N. Sakabe and K. Sakabe: J. Crystallogr. Soc. Japan **19**, 144 (1977).
- 16) Y. Waseda: Photon Factory News: **7**, 13 (1989).
- 17) S. Aur, D. Kofalt, Y. Waseda, T. Egami, H. S. Chen, B. K. Teo and P. Wang: Nuclear Instrum. and Method in Phys. Res. **222**, 259 (1984).
- 18) N. V. Rao, S. B. Reddy, G. Satyanarayana and D. L. Sastry: Physica **138C**, 215 (1986).
- 19) T. E. Faber and J. Ziman: Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- 20) S. Biggin and J. E. Enderby: J. Phys. C. Solid. Stat. Phys. **15**, L305 (1982).
- 21) R. G. Munro: Phys. Rev. **B25**, 5037 (1982).
- 22) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
- 23) E. Matsubara, Y. Waseda, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Zeit. Naturforsch. **45a**, 50 (1990).
- 24) E. Matsubara, Y. Waseda, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Zeit. Naturforsch. **46a**, 605 (1991).
- 25) E. Matsubara, K. Okuda and T. Saito: Zeit. Naturforsch. **47a**, 1023 (1992).
- 26) M. Saito, C. Y. Park, K. Omote, K. Sugiyama and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Japan **66**, 633 (1997).
- 27) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Simulation **1**, 359 (1988).
- 28) K. Omote, M. Saito and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Japan **66**, No. 5, (1997), in press.
- 29) J. L. Souquet: Solid State Ionics **5**, 77 (1981).
- 30) T. Minami: J. Non-Cryst. Solids **56**, 15 (1983).
- 31) M. Saito, K. Sugiyama, E. Matsubara, K. T. Jacob and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **36**, 1434 (1995).
- 32) A. H. Narten and H. A. Levy: Science **160**, 447 (1969).
- 33) Y. Shirakawa, M. Saito, S. Tamaki, M. Inui and S. Takeda: J. Phys. Soc. Japan, **60**, 2678 (1991).
- 34) T. Minami: Private Communication.
- 35) R. J. Hill, J. R. Craig and G. V. Gibbs: Phys. Chem. Minerals **4**, 317 (1979).
- 36) Y. Waseda, K. Shinoda and K. Sugiyama: Zeit. Naturforsch. **50a**, 1199 (1995).
- 37) H. M. Rietveld: J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- 38) K. Sugiyama and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **30**, 235 (1989).
- 39) T. Sakuma, K. Sugiyama and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **30**, 365 (1989).
- 40) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
- 41) J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson: Phys. Rev. Lett. **54**, 1275 (1985).
- 42) M. Saito, E. Matsubara and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **37**, 39 (1996).
- 43) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics, 6th Edition*, Pergamon, New York, (1980).
- 44) Y. Sone, K. Yoshioka, M. Tochiyama and O. Hashimoto: Kawasaki Steel Giho **21**, 34 (1983).
- 45) O. Lyon and J. P. Simon: Phys. Rev. **B35**, 5164 (1987).
- 46) K. Sugiyama, A. H. Shinohara, Y. Waseda, S. Chen and A. Inoue: Mater. Trans. JIM **35**, 481 (1994).
- 47) E. Matsubara and Y. Waseda: J. Phys. Condens. Matter **1**, 8575 (1989).
- 48) K. Shinoda, E. Matsubara, A. Muramatsu and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM **35**, 398 (1994).

きいワード

超イオン導電体

融点に比べてずっと低い温度で大きなイオン伝導性を示す固体物質を総称して超イオン導電体 (Superionic Conductor) と呼び、 α -AgI, β -Al₂O₃, YSZ はその典型である。伝導度の特に大きなものでは3~4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ にも達し、イオンの拡散係数も 10^{-5} cm/sec 以上となり、液体や溶液の示す値に匹敵する。

Reverse Monte Carlo Simulation (RMCS)

乱れた構造を持つ物質の回折実験におけるそのデータ解析の一つの方法として McGreevy らにより開発された。ある基準となる構造に粒子を配置することから出発し、その粒子配列をマルコフ過程で変位させて構造因子を計算し、実験値と誤差範囲内で一致するまで配置を変えていく方法。ポテンシャルなしで3次

元構造が求まるという利点がある。これまで分子性液体、水溶液、熔融塩等に関する構造研究が行われ、また EXAFS のデータ解析にも用いられている。

Modified Hypernetted-Chain (HNC) Equation

粒子間の相互作用が中心力の対ポテンシャルで与えられるとき、ポテンシャルと動径分布関数を結び付けるための理論的手法として、Rosenfeld と Ashcroft により提案された積分方程式理論。どんな体系のブリッジ関数も、系のポテンシャルの形の細かな特徴によらず、剛体球系のブリッジ関数で近似できるという普遍性仮説に基づいて修正された HNC 近似で、従来の近似法 (PY や HNC) による結果を著しく改善し、それにより積分方程式による液体構造の研究が再び活発に行われるようになった。