

散乱実験によるガラスの構造研究の基礎

細川伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2 丁目 39-1

■散乱

本稿では、散乱実験によるガラスの構造研究について、X線についての基礎的な知識からスタートし、異常効果に重点を置きながら、X線散乱の原理を非晶質の解析に至るまで紹介した。次に、ガラスの部分原子配列の解明に大きな力を持つX線異常散乱の技術的な問題とその解決を述べた後、中性子回折も手段に含めた逆モンテカルロ法によるガラスの部分構造解析の現状を紹介する。最後に、ガラス形成能に優れた $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラスを対象とした研究例を報告する。

1. X線の基本的知識

X線は一般的に波長がおよそ10から0.01 nmの電磁波のことをいう。そのエネルギーは $E = h\nu$ と表すことができる。ここで $h = 6.626 \times 10^{-32} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ はプランク定数、 ν [s^{-1}] は振動数を示す。したがって、エネルギー値はおおよそ0.1から100 keVである。X線の波数ベクトルの大きさは $2\pi/\lambda$ 、その向きはX線の進行方向である。波数の大きさはそのおおよその意味からすれば $1/\lambda$ であり、 $2\pi/\lambda$ は角波数と呼んで然るべきであるが、今後述べる計算の三角関数部分の簡単さから $2\pi/\lambda$ を単に波数の大きさと呼ぶ。X線は1よりわずかに小さな屈折率を持つため、波長の長い電磁波である可視光のようにレンズやプリズムを使った集光は難しく、全反射ミラーを用いた集光光学系が一般的に用いられる。

物質によるX線の吸収は、

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

というランベルト・ベールの法則で表すことができる。ここで I および I_0 は透過および入射X線強度、 μ [cm^{-1}] は線吸収係数、 x [cm] は試料内をX線が透過する距離をそれぞれ示す。ここで物質の状態によらず、X線のエネルギーにのみ依存する質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ [cm^2/g] を用

いることができ、 $\mu = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho$ [cm^{-1}] となる。したがって、X線の吸収を測定することによって、物質の密度を決定することができる。この方法は通常の方法では難しい条件下、例えば高温高压下の密度測定に適用されている^{1,2)}。X線の吸収は、そのエネルギーに依存するが、光電効果、弾性散乱、非弾性散乱（コンプトン散乱）、熱、あるいは電子対生成による。また、内殻電子が真空準位に励起するエネルギーで μ が大きく増加する吸収端が存在

する。

2. X線の散乱

さて、X線はほとんどが電子によって散乱される。これはX線が持つ電場によって電子が振動し、その振動が電磁波を放出する電気双極子放射による。Fig. 1のように z 軸方向に電場を持つX線を、原点 O に存在する電子に向かって入射させるとする。入射X線の電場の大きさは、 $E_0 \exp(-i\omega t)$ と表すことができる。ここで E_0 は入射X線の振幅、 ω は角振動数である。

この入射X線によって電子に起きる強制振動の運動方程式は、

$$m \left(\frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \omega_s^2 z \right) = -e E_0 \exp(-i\omega t)$$

と表すことができる。ここで、 m は電子の質量、 γ は減衰因子、 ω_s は電子振動の固有角振動数を示す。この方程式を解けばその解は、

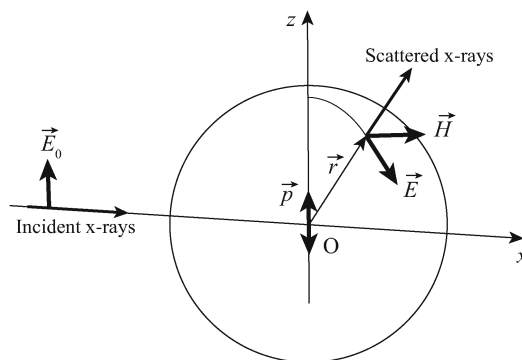


Fig. 1 Dipole radiation by one electron.

$$z = \frac{e^2 E_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega)}$$

となる。その結果、双極子モーメントの大きさは、 $p = -ez$ となる。**Fig. 1**のように、双極子によるX線の放出を考え、 $r \rightarrow \infty$ の極限で放射電磁波を観測すれば、

$$\vec{E} = \frac{\vec{r} \times (\vec{r} \times \ddot{\vec{p}})}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3}$$

$$\vec{H} = -\frac{\vec{r} \times \dot{\vec{p}}}{4\pi cr^2}$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速を示す。ここで、 \vec{e}_r を動径方向の単位ベクトルとすれば、

$$\vec{E} = r_e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{1}{r} \vec{e}_r \times (\vec{e}_r \times \vec{E}_0) \exp(-i\omega t) \quad (1)$$

となる。ここで、

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.8179 \text{ fm}$$

は、古典電子半径である。

3. X線の分散効果

式(1)より、入射および散乱X線の電場の大きさの比は、

$$\frac{E}{E_0} = -r_e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{1}{r}$$

となる。したがって物質中に束縛された電子によるX線散乱因子 f_s は、

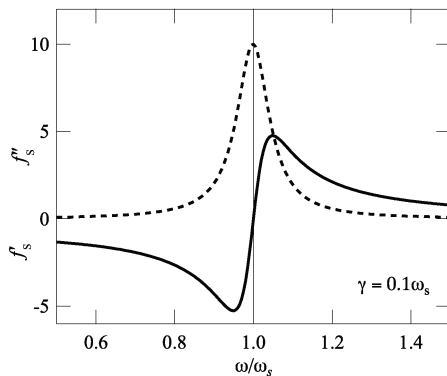


Fig. 2 Dispersion relation of x-ray scattering factor.

$$f_s = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega}$$

であり、その単位は $-r_e$ である。ここで $\gamma \ll \omega_s$ 、すなわち減衰が小さいと、

$$f_s = 1 + \frac{\omega_s^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega}$$

となる。この式は複素数であり、これを実数および虚数に分解して $f_s = f'_s + if''_s$ とおけば、

$$f'_s = \frac{\omega_s^2(\omega^2 - \omega_s^2)}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$f''_s = \frac{\omega_s^2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

この関数を表したのが**Fig. 2**である。実線が f'_s 、破線が f''_s を示す。ただし、図は $\gamma = 0.1\omega_s$ の場合を示す。

4. 多数の電子による散乱

これまでは単一の電子による散乱であったが、電子が多数になると、おのおのの電子からの散乱波の干渉を考慮することが必要となる。**Fig. 3**のように、入射X線の波数ベクトルを \vec{k}_0 、散乱X線の波数ベクトルを \vec{k} とする。原点Oで散乱する場合と、任意の点Pで散乱するときの位相の差による因子は、

$$\exp[i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r})] = \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$

となる。ここでPのまわりの小体積を dv 、そこの電子密度を $n(\vec{r})$ とすれば、 dv からの散乱波の振幅は、

$$n\vec{r}dv \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$$

となる。ここで、 $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ で、波数ベクトル遷移 \vec{Q} と

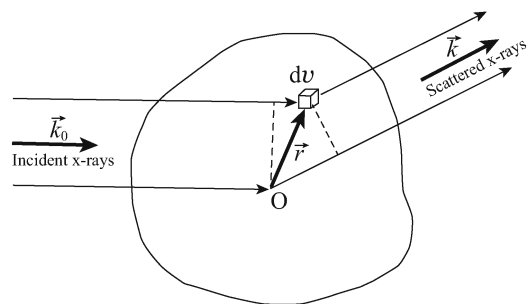


Fig. 3 Scattering by many electrons.

表すこともできる。ここでは弾性散乱であるので $k=k_0$ となり、これより $Q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$ である。したがって、考えている系全体 V からの散乱波の振幅は、

$$F=\int_V dvn(\vec{r})\exp(-i\vec{Q}\cdot\vec{r})$$

となる。

ここで一つの原子からの X 線散乱の振幅を求めると、

$$f=\int_{\text{atom}} dvn(\vec{r})\exp(-i\vec{Q}\cdot\vec{r})$$

となり、これを原子形状因子という。したがって、 f は原子核のまわりの電子分布のフーリエ変換ということになる。ここで $n(\vec{r})$ はシュレディンガー方程式やハートリー・フォックの方法あるいはトーマス・フェルミの方法などで理論的計算から求めることができる。その理論計算の結果は古くから X 線回折の数表³⁾として広く用いられており、またその近似式として、

$$f(s)=\sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i s^2)+c$$

という式で9つの定数を使った近似式として表すことができる。ここで、

$$s=\frac{\sin\theta}{\lambda}=\frac{Q}{2\pi}$$

である。

5. 異常分散

前述のように、角振動数 ω が電子を束縛するある固有の角振動数 ω_s に近づくと、異常な分散関係が起こり、

$$f_s=\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_s^2+i\gamma\omega}$$

となる。X 線吸収端では、吸収はジャンプを示すが、これを吸収端より高いエネルギーに振動子の分布が存在すると考え、その密度を $\frac{dg}{d\omega_s}$ とする。このとき、ある元素 k のある吸収端付近の振動子強度は、

$$g_k=\int_{\omega_k}^{\infty} \left(\frac{dg}{d\omega}\right)_k d\omega$$

とすることができる。それを用いると f は、

$$f=\sum_j \int_{\omega_j}^{\infty} \frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_s^2+i\gamma\omega} \left(\frac{dg}{d\omega_s}\right) d\omega_s$$

と書くことができる。異常分散を通常の原子形状因子に組み込めば、

$$f=f_0(Q)+f'(\omega)+if''(\omega)$$

と書き直せる。ここで f_0 は Q のみによって変化する正常項、 f' および f'' は異常分散項の実部および虚部をそれぞれ示す。ここで、吸収は一般的に K 殻などの深い内殻準位からの電子遷移なので、その電子は原子核付近にデルタ関数的に局在しており、その内殻電子の電子分布のフーリエ変換をとると、 Q にはほとんど依存せず、 ω のみに依存する関数となる。

実際の異常分散項の導出はまず、 f'' は X 線吸収係数 μ と

$$\mu=2\lambda r_e \sum_j n_j (-f_j'')$$

の関係から求めることができる。ここで j は量子数の異なる電子を示し、 n_j はその電子数、 r_e は古典電子半径、 λ は X 線の波長を示す。 f' と f'' には、クラマース・クロニヒの関係があり、

$$f'(\omega)=\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2-\omega^2} d\omega'$$

$$f''(\omega)=\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' f'(\omega')}{\omega'^2-\omega^2} d\omega'$$

となる。ここで P は積分の主値を示す。この数値の導出は、Cromer⁴⁾あるいは佐々木⁵⁾によって行われている。

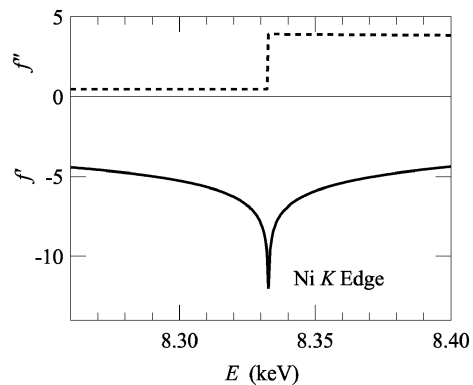


Fig. 4 Energy dependence in real (f') and imaginary (f'') parts of anomalous terms in atomic form factors of Ni^{5+} .

f' および f'' のエネルギー $E = \hbar\omega$ 変化を, Ni K 吸収端を例として, 佐々木の計算結果⁵⁾を表すと, Fig. 4 のようになる。すなわち, 吸収端エネルギー $E = 8.333$ keV 付近で, f' (実線)は負の鋭い極小, f'' (破線)はステップ状の増大を示す。

6. 干渉性散乱の一般式

前述のように, 散乱波の振幅は $-r_e$ を単位とすれば,

$$A(\vec{Q}) = \int n(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

と書くことができ, これを構造因子と呼ぶ。これから X 線の散乱強度は,

$$I(\vec{Q}) = I_e |A(\vec{Q})|^2 = I_e \left| \int n(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2$$

と表すことができ, これはどのような散乱にも一般的に成り立つ運動学的回折の式である。ここで I_e は一電子の散乱強度である。

次に現実の物質である原子の集団からの散乱を考える。

Fig. 5 のように, i 番目の原子の位置を \vec{r}_i とすると, 位置 \vec{r} での電子分布は,

$$n(\vec{r}) = \sum_i n(\vec{r}'_i) = \sum_i n(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

である。ここで, $\vec{r}'_i = \vec{r} - \vec{r}_i$ であり, i 原子の中心からの位置である。

したがって, 構造因子は,

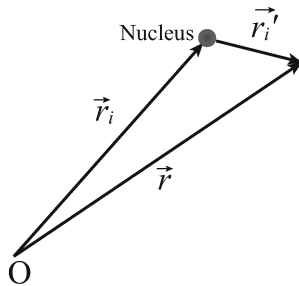


Fig. 5 Electron distribution around the i atom.

$$\begin{aligned} A(\vec{Q}) &= \sum_i \int n(\vec{r}'_i) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_i \int n(\vec{r}'_i) \exp\{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{r}'_i)\} d\vec{r}'_i \\ &= \sum_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \int n(\vec{r}'_i) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}'_i) d\vec{r}'_i \\ &= \sum_i f_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \end{aligned}$$

となる。したがって, 構造因子は各原子の位置のフーリエ変換と原子形状因子で書き表すことができる。ここで, X 線の散乱強度は, 一電子の散乱強度 I_e を単位とすれば,

$$\begin{aligned} I &= \sum_{ij} A_i^*(\vec{Q}) A_j(\vec{Q}) \\ &= \sum_{i=1}^N f_i \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N f_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \exp\{-i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)\} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}\} \end{aligned} \quad (2)$$

である。ただし, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ である。

7. ランダム系の散乱

気体, 液体, ガラスなどのランダム系による X 線散乱を考えるとき, その原子配置に長距離周期性がないことが特徴である。これは \vec{Q} に対して原子の配列に特別な方位性を持たないことを意味する。したがって, 式(2)の \vec{r}_{ij} は \vec{Q} に対してどの方位にも同じ確率で分布する。そのため, 式(2)の指数部分はその方向について平均を考えればよいので,

$$\begin{aligned} \langle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle &= \frac{1}{4\pi r_{ij}^2} \int_0^\pi d\theta \exp(-iQr_{ij} \cos \theta) 2\pi r_{ij}^2 \sin \theta = \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}} \end{aligned}$$

と求めることができる。これを用いれば式(2)は,

$$I = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}} \quad (3)$$

とすることができる。この式をデバイの散乱式という。

まず, 単一元素からなるランダム系を考える。単元素系であるので $f = f_i = f_j$ とし, $i = j$ を式(2)から分離すれば,

$$I = \sum_{i=1}^N f^2 + \sum_{ij} f^2 \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij})$$

となる。原子 i から距離 r_{ij} にある微小体積 dv_j 中にある原子数密度を $\rho_i(\vec{r}_{ij})$ とすると、この式の第二項の和を積分で置き換えることができ、

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int \rho(\vec{r}_{ij}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) dv_j$$

となる。ここで平均原子数密度 ρ_0 を導入すると、

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int \{\rho(\vec{r}_{ij} - \rho_0)\} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) dv_j + Nf^2 \rho_0 \int \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) dv_j$$

である。ここで第三項は、ある程度大きな体積で積分すれば 0 に近づく。

ランダム系の特徴を活かして、ある原子を原点として等方向な原子数密度 $\rho(r)$ を考えれば、第二項は、

$$Nf^2 \int_0^\infty dr \int_0^\pi r d\theta \int_0^{2\pi} r \sin \theta d\phi \{\rho(r) - \rho_0\} \exp(-iQr \cos \theta) = Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

ここで $i(Q) = (I/N - f^2)/f^2$ と定義すると、

$$Qi(Q) = 4\pi \int_0^\infty r \{\rho(r) - \rho_0\} \sin Qr dr$$

あるいは $i(Q) = S(Q) - 1$, $\rho(r) - \rho_0 = \rho_0\{g(r) - 1\}$ と書き直せば、

$$Q\{S(Q) - 1\} = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r\{g(r) - 1\} \sin Qr dr$$

$$\rho_0 r\{g(r) - 1\} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q\{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ$$

となり、 $Q\{S(Q) - 1\}$ と $\rho_0 r\{g(r) - 1\}$ が互いに正接フーリエ変換の関係であることがわかる。ここで $S(Q)$ を構造因子、 $g(r)$ を二体分布関数と呼ぶ。

最後に、これらの考え方を多元素成分のランダム系に拡張する。式(3)を元素ごとにまとめ、和を積分に置き換えれば、

$$I = N \sum_{i=1}^n c_i f_i^2 + \sum_{i=1}^n f_i \int f_j \{\rho_i(\vec{r}_{ij}) - \rho_0\} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}) dv_j$$

となる。ここで N は全原子数、 i, j は n 種類ある元素を示す。ここで、元素 i のまわりの元素 j の部分数密度関数

を $\rho_{ij}(r)$ 、元素 j の平均数密度を ρ_{0j} とおけば、第二項は、

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i f_i f_j \int_0^\infty dr \int_0^\pi r d\theta \int_0^{2\pi} r \sin \theta d\phi \{\rho_{ij}(r) - \rho_{0j}\} \times \exp(-iQr \cos \theta) = N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i f_i f_j \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho_{ij}(r) - \rho_{0j}\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

となる。ここで、

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i f_i f_j \rho_{ij}(r) / \langle f \rangle^2$$

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2$$

$$\rho_{0j} = c_j \rho_0$$

とすることができるので、第二項は、

$$N \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

となる。したがって、

$$\frac{I}{N} = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

となる。ここで $i(Q) = (I/N - \langle f^2 \rangle) / \langle f \rangle^2$ と定義すれば、単一元素で用いたフーリエ変換の関係と全く同じ関係式が得られる。

ここで、多元素ランダム系からの $S(Q)$ は部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の一時結合、すなわち、

$$S(Q) = \sum_{ij} w_{ij} S_{ij}(Q)$$

と表すことができる。ここで重み関数は

$$w_{ij} = \frac{c_i c_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \quad (4)$$

となる。ここで、 $i=j$ のときは、 $w_{ii} = c_i^2 f_i^2 / \langle f \rangle^2$ であるが、 $i \neq j$ のときは i と j を 2 重にカウントするので、 $w_{ij} = 2c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2$ となる。また、 f は Q によって変化するため、 w_{ij} も Q によって変化する。したがって、フーリエ変換で表される実空間の二体分布関数 $g(r)$ や部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ は、複雑な Q 変化をフーリエ変換で内包するため、単純な一次結合で表すことはできない。

8. X線異常散乱

非晶質の多元化合物の原子配列の研究を行うときの最も大きな課題は、回折実験から部分原子配列の情報を得ることである。前述のように、 N 元化合物の $S(Q)$ は $N(N-1)/2$ 個の $S_{ij}(Q)$ の一次結合で表され、その数は N の増加(2, 3, 4, ...)とともに(3, 6, 10, ...)と飛躍的に増大し、その全てを求めようとすれば、それと同じ数の異なった f (あるいは中性子の場合、原子散乱長 b)の回折実験が必要である。

この困難を解決する強力な方法は、同位元素置換を用いた中性子回折(ND)である。同位元素の b のコントラストは一般的に非常に大きいため、この手法は非常に信頼性のある部分情報を与える。しかしながら、適切な同位体を持つ元素は限られる。また、数mmを超える大きさの試料を実験ごとに別のものに交換する必要があり、熱履歴に敏感なガラスの構造研究には繊細な試料の取り扱いが必要である。さらに、同位体は一般的に非常に高価である。

本稿で詳しく取り上げる実験手段は、放射光X線を用いたX線異常散乱(AXS)である。この手法は入射X線エネルギーをわずかに変化させるだけで、1mm前後の大きさの同一試料の測定が可能であり、上記のNDの問題を回避できる。ただし、X線吸収端のエネルギーが低いと回折実験が可能な Q 範囲が限られる。すなわち、 K 吸収端エネルギーが6-9 keVの遷移金属元素ではおよそ6-90 nm⁻¹にとどまり、それよりも原子番号が小さな元素では解析に十分な回折スペクトルを得ることは難しい。ここでは、われわれがESRFやSPring-8、九州シンクロトロン光研究センターで行ったAXS技術の進展を示す。

既にFig. 4に、 f の異常項の実部 f' と虚部 f'' の理論値を、Niを例として示した。AXS測定では、ある元素 k の吸収端から数10 eVと数100 eV低いエネルギー(E_{near} および E_{far})を用いて散乱実験を行う。そのコントラスト $\Delta_k I(Q, E_{\text{near}}, E_{\text{far}})$ から差構造因子 $\Delta_k S(Q)$ を、

$$\alpha_k \Delta_k I(Q, E_{\text{near}}, E_{\text{far}}) = \Delta_k [\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2] + \Delta_k [\langle f \rangle^2] \Delta_k S(Q)$$

の関係から求めることができる。ここで $\Delta_k S(Q)$ は、 k 元素に関係する部分構造を強調し、それ以外を抑圧する。 $\Delta_k S(Q)$ も $S(Q)$ と同様に $S_{ij}(Q)$ の一次結合で表すことができるが、そのとき式(4)で示される計算の f_i 項は全て $\Delta_k []$ 、すなわち $[]$ 内の値の差で置き換え、

$$w_{ij} = \frac{c_i c_j \Delta_k [f_i f_j]}{\Delta_k [\langle f \rangle^2]}$$

となる。 f の異常項による散乱強度のコントラストは数%にとどまるので、統計精度の高い散乱データを得るために技術的な改善が必須である。

AXS法はまず、放射X線エネルギーが異なるいくつかの異なったターゲット金属を持つX線管球を用いたGeO₂ガラスの研究が1974年にBondotによって行われた⁶⁾。それに引き続いて、早稲田と田巻は、液体およびアモルファス金属の部分構造を同じ手法で観測することを試みた^{7,8)}。AXS法の飛躍的進歩は、放射光X線光源の実用化に伴った、1981年のFuossらによるアモルファス半導体GeSeおよびGeSe₂の、GeおよびSeのまわりの部分構造の研究である⁹⁾。

XAFS法によるアモルファスGeを対象とした原子構造研究は1971年に行われた¹⁰⁾。その後よく知られているように、XAFSが元素選択性のある局所構造解析の手段としての立場を確立したのに対し、AXSは放射光光源が著しく発達し、その強度が飛躍的に増大しているにもかかわらず、有効な結果を残したとは言い難い。その大きな原因は、用いられてきた半導体検出器(一般的にGe solid state detector, SDD)と高輝度X線光源とのマッチングの悪さであろう。確かにGe SDDはX線検出効率は優れているが、不感時間が非常に長く、高輝度X線の特長を活かしきれない。また、エネルギー分解能が200 eVを超えていることで、蛍光X線を除去できず適切な補正が必要となり、得られる結果に誤差が生じる。

これらの問題を解決するため、われわれはこれまで2つの方法を提唱している。まず、大型放射光ESRFあるいはSPring-8では、必要な弾性散乱と不要な蛍光X線を区別できるエネルギー分解能(10 keVで80 eV以下)を得るために、それぞれ湾曲グラフィイト¹¹⁾あるいはLiF分光結晶¹²⁾を用いた。また検出器としては、シンチレーション・カウンタを用いているため、不感時間は非常に短く、大型放射光施設の強いX線源とマッチした統計精度の高い散乱データを取得できる。さらに得られる検出強度は弾性散乱のみであると考えられるので、ビームタイム中に一時間以内にデータを解析でき、実験の成否をその場で判断することが可能である。これは年に2回程度と限られたビームタイムで効率よく研究を進める上で非常に重要である。一方、中型放射光である九州シンクロトロン光研究センターなどを利用するために、試料に対して散乱X線を検出するシリコンドリフト検出器(SDD)と対称な位置、すなわち入射X線とほとんど同じ位置に同じ性能のもう一つのSDDを置き、蛍光X線強度を正確に見積ることを試みた。この実験技術については誌面の都合で説明を省くので、詳細は論文¹³⁾を参照いただきたい。

9. 逆モンテカルロ・モデリング

逆モンテカルロ(RMC)モデリングは、実験的な回折データだけを用いて非結晶物質の3次元原子構造モデルを構築する優れた解析ツールである¹⁴⁾。この方法は、これまで一般的に行われてきた散乱データのフーリエ変換か

ら実空間の原子配置を求める順問題ではなく、実空間の原子配置モデルから計算した構造因子が実験結果と合うようにする「逆」問題の手法であり、その原子配置の最適化にメトロポリスの「モンテカルロ」法¹⁵⁾を用いる。メトロポリスのアルゴリズムは、原子を動かして構造因子を計算し、実験データとの残差二乗和が小さくなった時にその原子の動きを許容する通常の最急降下法に限定せず、大きくなったときもある確率で原子の動きを認める。これによって、原理的には構造モデルが局所的な安定点に迷い込むことを防いでいる。

Fig. 6 に、RMC フィットの簡単な経過を模式的に示す。(a)は左から右に、完全結晶、歪んだ結晶および非結晶の原子配列の一例、(b)はそれぞれの原子配列に対応する $g(r)$ および(c)に $S(Q)$ を破線で示す。一方、(b)および(c)の実線は、散乱実験から求めた非晶質のデータを示す。モデル原子配列から導出される $g(r)$ および $S(Q)$ が実験データに一致するように、原子の位置を一つ一つ変化させるのが RMC フィットである。

一般的には、10000個のランダム配置あるいは結晶配置などの初期構造からスタートする。これらの原子は密度から求めた適切な大きさの計算ボックスに入れ、周期境界条件を設定する。最小原子間距離などの拘束条件をかけ、物理的に不合理な原子構造を排除する。RMC の計算には、Gereben らによって作成された RMC++¹⁶⁾あるいは RMC_POT¹⁷⁾などのプログラム・パッケージを用いた。これらのプログラムで w_{ij} の異なる XRD, ND, AXS など全ての散乱データに対してフィットを試みることができる。AXS の場合、遷移金属のように原子番号が小さな元素では吸収端のエネルギーが低く、測定可能な Q 範囲が制限され、通常のフーリエ変換により求まる実空間データに正確性を欠く。そこで、早稲田らが主張するように、RMC

モデリングで高 Q 領域の散乱データを補完するという重要な役割がある¹⁸⁾。

逆空間の構造因子に RMC フィットを試みると、非結晶の散乱データの場合、 Q の小さな領域の実験精度が格段に高い。すなわち実空間で考えれば、最近接原子の情報よりはむしろ中距離構造の領域の精度が非常に高い。最近接原子の配列を再現するためには、精度の良い $g(r)$ データを必要とする。そのためには、広い Q 範囲で精密に測定した ND データを用いて、フーリエ変換の打ち切り効果のできるだけ小さなデータ、例えば J-PARC など取得したデータが最適である。広い Q 範囲の高エネルギー XRD データの利用も不可能ではないが、前述のように XRD の場合には w_{ij} が Q 依存するため、 $g(r)$ の w_{ij} は正確には決定できないので、RMC フィットに近似が含まれる。

最近接原子配置の局所性を増強するためには、XAFS スペクトルを RMC 計算に取り入れることができる¹⁷⁾。ただし、XAFS データは繊細な解析過程に大きく依存するため、その取り扱いには十分に注意を払う必要がある。また、オリジナルな RMC 解析は原子配置について単純に数学的な解析手段であり、その配置が持つエネルギーを考慮していない。そのため、改良された RMC_POT プログラムには、その名前が示すように、二体間ポテンシャルを計算に取り入れることが可能になっており、より物理的に意味を持つ原子配列を導き出すことが可能になっている¹⁷⁾。

10. 実験例・Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラス

筆者らはこれまで、多数の半導体および金属ガラスを対象として AXS 測定を行い、その結果は RMC 計算を用いて解析を行うことに成功している。詳細はレビュー文献^{11,19)}およびその引用文献を参照されたい。また、Ge-Se 系ガラスの研究は、最近邦文解説²⁰⁾をまとめたので参照いただきたい。本稿ではその後に行った Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラスの研究結果²¹⁾を例として紹介する。

この試料は最も早くバルク状の金属ガラスを形成することが見出され²²⁾、古くから精力的にその物性が研究されてきた。AXS による原子配列探索の技術的な問題は、軽金属 P を含むため、AXS による P のまわりの部分構造の観測が困難であることに加え、その組成比も小さいため、X 線回折データへの P-P の寄与は非常に小さい。したがってその観測には ND のデータが不可欠である。

Pd 系金属ガラスは、主金属である Pd、第二金属である遷移金属元素および20%の半金属元素から構成されており、それぞれの元素がその優れたガラス形成能（臨界冷却速度が数 K/s 以下）に寄与すると考えられる。AXS 実験はフランス・グルノーブルにある大型放射光施設 ESRF の BM02 ビームラインに設置されている標準型の ω -2 θ 回折系を用いて行った。散乱 X 線のエネルギー分析は湾曲型グラフィット結晶を用いて、約 1 m の検出器アーム

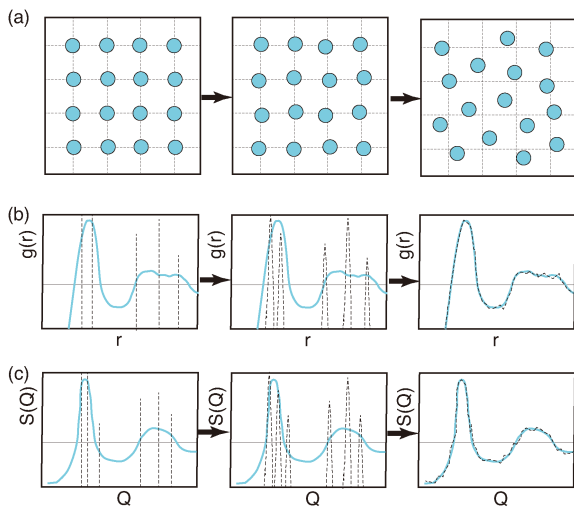


Fig. 6 Schematic views of RMC processes in (a) movements of atomic configurations, (b) the corresponding of $g(r)$ and (c) $S(Q)$.

の中間に取り付けた¹¹⁾。エネルギー分解能はNi K吸収端(8.333 keV)付近でおよそ60 eVである。測定は、Pd K吸収端(24.350 keV)から30および200 eV, Ni K吸収端(8.333 keV)から20および200 eV低いエネルギーをそれぞれ E_{near} および E_{far} として選択した。それぞれの測定エネルギーでのPdおよびNiの f の異常項の、佐々木による理論計算値⁵⁾をTable 1に示す。太字で示したのは、 E_{near} と E_{far} を比較すると大きなコントラストのある f' を示す。

これに、 Q のみに依存する一般項 f_0 の理論値³⁾を組み合わせて求めた f を用いて導いた w_{ij}^k の、 $Q=30 \text{ nm}^{-1}$ の値をTable 2に示す。ここで、 $Q=30 \text{ nm}^{-1}$ は $S_X(Q)$ の第一ピークの位置に対応し、前述のようにその値は少し Q 依

Table 1 The f' and f'' values of Pd, Ni, and P in electron units at energies measured⁵⁾. After Ref.²¹⁾.

Element	E (eV)	f'_{Pd}	f''_{Pd}	f'_{Ni}	f''_{Ni}	f'_{P}	f''_{P}
Pd	24320	-5.952	0.552	0.237	0.610	0.044	0.048
	24150	-4.228	0.559	0.239	0.618	0.045	0.049
Ni	8313	-0.073	3.723	-5.706	0.480	0.274	0.408
	8133	-0.062	3.864	-3.403	0.500	0.280	0.425

Table 2 The weighting factors w_{ij}^k at $Q=30 \text{ nm}^{-1}$. After Ref.²¹⁾.

$i-j$	Pd-Pd	Pd-Ni	Pd-P	Ni-Ni	Ni-P	P-P
$S_X(Q)$	0.296	0.404	0.092	0.138	0.063	0.007
$\Delta_{\text{Pd}}S(Q)$	0.537	0.377	0.086	0.000	0.000	0.000
$\Delta_{\text{Ni}}S(Q)$	0.007	0.616	0.002	0.288	0.087	0.000
$S_N(Q)$	0.099	0.345	0.086	0.301	0.150	0.019

存する。

X線全構造因子 $S_X(Q)$ は、入射X線エネルギー24.150 keVの散乱データを利用した。中性子全構造因子 $S_N(Q)$ は、ESRFと同じキャンパス内にあるラウエ・ランジュバ研究所の原子炉から放出される波長0.04964(1) nmの中性子で、D4c回折計を用いて測定した²³⁾。Table 2にそれらの w_{ij}^k も付け加えた。 $S_X(Q)$ の値と比較してその寄与が大きく増えているものを太字で示す。 $\Delta_k S(Q)$ の k 元素に関する部分構造および $S_N(Q)$ のNiおよびPに関する部分構造がより強調されていることがわかる。特に、 $S_N(Q)$ ではP-Pの寄与がおおよそ2%に達しており、統計精度の良い実験結果が得られれば、P-Pの部分構造に物理的に意味のある結果が得られる。

Fig. 7(a)に、 $\Delta_k S(Q)$ 、 $S_X(Q)$ および $S_N(Q)$ の実験結果を○印で、RMCフィットの結果を実線で示す。 $\Delta_{\text{Pd}}S(Q)$ および $S_X(Q)$ は 180 nm^{-1} まで、 $S_N(Q)$ は 240 nm^{-1} まで測定データはあるが、 Q の小さな領域の様相を明らかにするために省いた。破線は $S_X(Q)$ のピーク位置を示す。それぞれのスペクトルでピーク位置が多少異なる。

Fig. 7(b)に、 $g_N(r)$ の実験結果を○印で、RMCフィットの結果を実線で示す。いずれの図にも実線で示されたRMCフィットの結果は、実験データをよく再現する。

Fig. 8(a)に、RMCフィットから得られた $S_{ij}(Q)$ を示す。 $S_{ij}(Q)$ は元素種によって異なった様相を示す。例えば、第一ピークの位置は、Pd-Pdの 28.5 nm^{-1} からP-Pの 31.9 nm^{-1} まで大きく変わる。また、Pd-Pdには第一ピークの低 Q 側に、 $S_X(Q)$ や $S_N(Q)$ では見られない小さな尾を引いており、Pd-Pdは弱い中距離構造を持つと

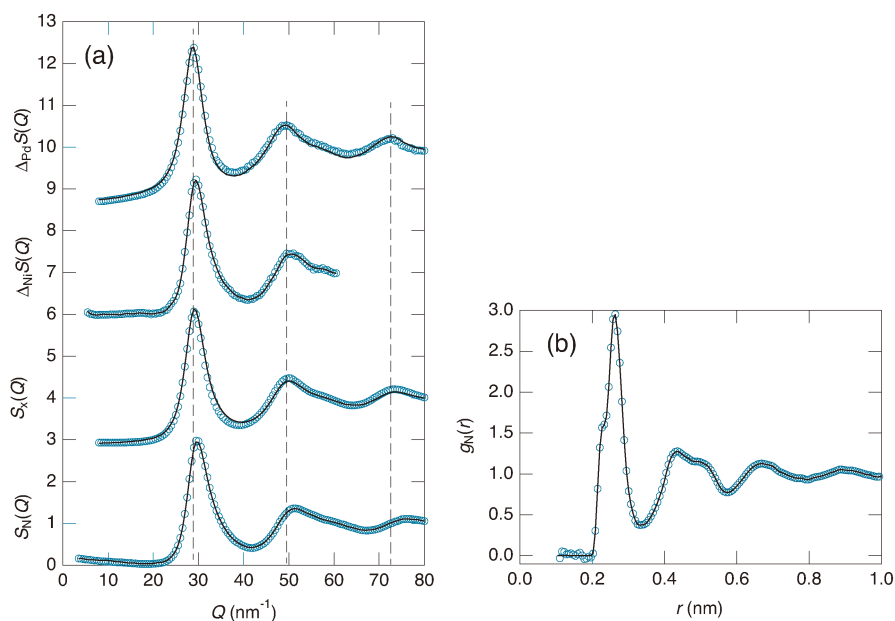


Fig. 7 Circles show experimental data of (a) $\Delta_k S(Q)$, $S_X(Q)$, and $S_N(Q)$ and (b) $g_N(r)$. Solid curves indicate the corresponding RMC fits. After Ref.²¹⁾.

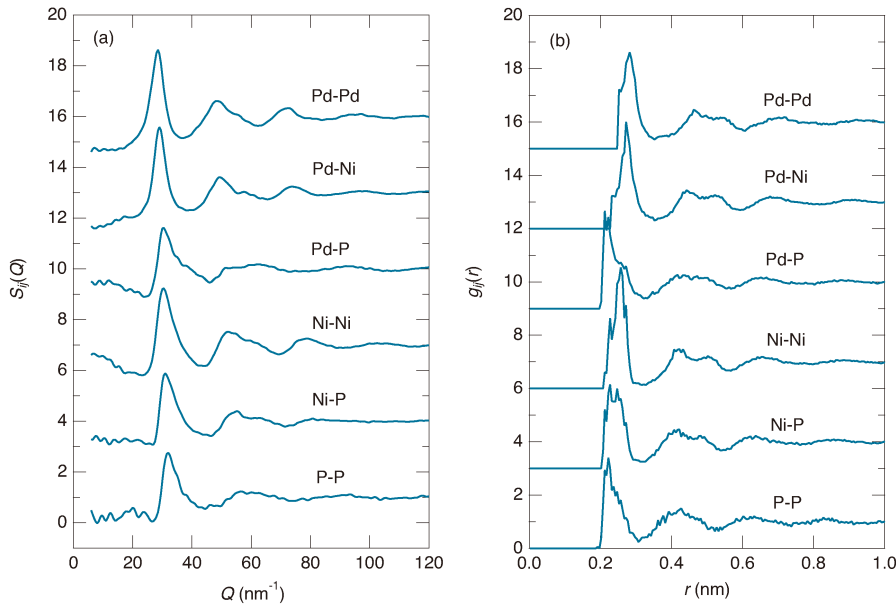


Fig. 8 (a) $S_{ij}(Q)$ and (b) $g_{ij}(r)$ obtained from the RMC fits. After Ref.²¹.

考えられる。これについては、Pd-Pの高Q側の尾の存在や電子状態の研究^{24,25}からPd-P-Pdの共有結合的相関であると結論づけられている。一方、Ni-NiやNi-P部分構造には、第一ピークの高Q側に尾を引いている。したがって、PdやNi金属のまわりの原子配列は、非晶質金属で一般的と考えられた単純な最密充填構造とは非常に異なることが示唆される。また、Pd-PやNi-Niの部分構造には小角散乱の信号が見出され、それらの相関にはゆらぎを内包することがわかった。

Fig. 8(b)に、RMCフィットから得られた $g_{ij}(r)$ を示す。第一ピークの位置から求めた部分構造の最近接原子間距離や配位数の値は、概ね第一原理計算の結果²⁶と一致している。RMC計算にNDを組み込んだことの重要性は、非常に妥当性のある $g_{PP}(r)$ が得られたことでよくわかる。

論文²¹では、このRMC計算の結果より、配位数の隣接元素の割合、結合角分布、 1 nm^3 程度にRMC計算セルを分割したときの数密度および組成の不均質性を議論しているが、本稿では、ガラス形成能との関係が顕著であると考えられる、ポロノイ解析とパーシステント・ホモロジー解析について述べる。

ポロノイ解析²⁷は、物質の原子配列の局所性を解析する方法である。与えられた原子配列から近接原子との間の結合について、その二等分面を描くと、原子のまわりに多面体（ポロノイ多面体）を描くことができる。その多面体の一つ一つの面がそれぞれいくつの辺からできているかを求める。それをポロノイ指数 $(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7)$ として、その指数を持つポロノイ多面体の数を求める。ここで、 n_i は*i*角形の数である。例えば、結晶の最密充填構造である面心立方格子や最密六方格子では12個の四角形のみの $(0$

Table 3 Results of Voronoi tessellation around the Pd, Ni, and P elements beyond the fraction of 3%. The errors of the fraction are about 0.2%. After Ref.²¹.

Element	$(n_3\ n_4\ n_5\ n_6\ n_7)$	Fraction (%)
Pd	(0 2 8 4 0)	5.7
	(0 2 8 5 0)	4.8
	(0 1 10 4 0)	4.3
	(0 3 6 6 0)	3.2
	(0 1 10 3 0)	3.0
Ni	(0 1 10 2 0)	10.1
	(0 3 6 4 0)	7.5
	(0 2 8 4 0)	7.2
	(0 0 12 0 0)	5.8
	(0 1 10 3 0)	3.6
	(0 2 8 2 0)	3.5
P	(0 3 6 5 0)	3.5
	(0 2 8 2 0)	6.9
	(0 2 8 1 0)	6.0
	(0 3 6 4 0)	6.0
	(0 3 6 3 0)	4.6

$12\ 0\ 0\ 0)$ であり、非晶質によく現れる正二十面体原子配列は12個の五角形のみの $(0\ 0\ 12\ 0\ 0)$ となる。

さて、本研究でRMCフィットによって求めたPd₄₀Ni₄₀P₂₀金属ガラスで見られたポロノイ指数とその割合をTable 3に各元素ごとに示す。それぞれ3%を超えたものを示した。表からよくわかるように、支配的な面はどの元素のまわりを見ても五角形である。しかしながら、純粋な正二十面体配置と考えられる $(0\ 0\ 12\ 0\ 0)$ は、太字で示すようにNi原子のまわりのみに5.8(2)%現れる。さらに、Ni原子のまわりの最大比率(10.1(2)%)の原子配列は $(0$

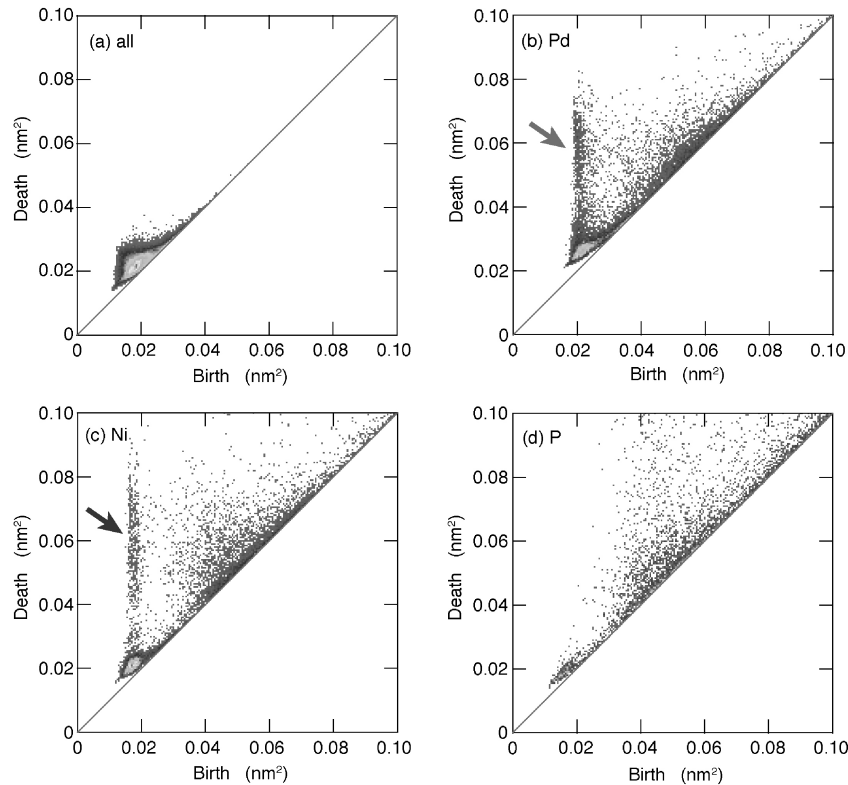


Fig. 9 The PD for the ring structure around (a) all atoms, (b) Pd, (c) Ni, and (d) P elements. After Ref.²¹).

1 10 2 0) で、これは正二十面体の原子配置がわずかに歪んでいることを示すが、この配置も Ni 原子のまわりには観測されない。

パーシステント・ホモロジー (PH) 解析は、原子配列のトポロジカルな解析法であり、非結晶物質の短距離、中距離あるいはさらに長い距離にわたる構造の特徴を階層的に明らかにすることができる²⁸⁾。ある原子配列を与え、それぞれの原子をあるパラメータ $\alpha = \sigma^2$ (σ がボールの半径に対応する) にしたがって膨張させると、 α がある値 b_k となったとき、その元素のリング k が生じる。これを birth と呼ぶ。さらに α を膨張させると、そのリングの中にある空洞が、 α のある値 d_k で消滅する。これを death と呼ぶ。この作業を続けると、それぞれのリングに対して $b_k - d_k$ 平面にある点がプロットできる。この $b_k - d_k$ プロットを、パーシステント・ダイヤグラム (PD) と呼ぶ。

Fig. 9 に、(a) 全ての原子、(b) Pd、(c) Ni および (d) P 原子のまわりの PD 図を示す。(a) に示すように、非結晶物質を全原子について解析を行うと、PD の対角線の直上にはほとんどの点が集結する。しかしながら、(b) Pd あるいは (c) Ni 原子のみについて PH 解析を行うと、図に矢印で示すように、 $b_k = 0.02 \text{ nm}^2$ 付近に $d_k = 0.02 - 0.08 \text{ nm}^2$ の棒状に点が分布する。これは 0.28 nm 程度の結合長を持ち、直径が平均で 0.56 nm 程度の Pd あるいは Ni 原子でできたリングがガラス中に存在することを示している。また、棒状の点は Ni では Pd より長く 0.09 nm^2 まで伸びて

おり、Ni リングのサイズは Pd のそれより大きく、 0.60 nm に達していることがわかる。このような大きな Ni リングの存在は、この金属ガラスの優れたガラス形成能に深く関係すると考えられる。一方、(d) P のまわりにはそのような兆候はない。

実際われわれはその後、ややガラス形成能が劣る $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ ²⁹⁾ や著しくガラス形成能の優れた $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ ³⁰⁾ を対象として、同様の探索を行い、ガラス形成能の良化とともに、第二金属 Ni/Cu のまわりの純粋あるいはわずかに歪んだ正二十面体原子配置の割合が増加することや、Ni/Cu が作る PH リングのサイズが増大することを見出している。結論として、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラスの優れたガラス形成能は、共有結合性を含んだ Pd-P クラスタと金属的な正二十面体クラスタを構成する Ni 元素との、不適切な混合による結晶化の阻害が原因となると考えられる。最後に、今回見出されたような特殊な超秩序構造は、単純で古典的な XRD や XAFS からでは容易に見出されず、今回行ったような AXS, XRD, ND および RMC を有機的に組み合わせた作業が必要であろう。

謝辞

本稿をまとめるにあたって、筆者はその研究を支えている科研費・変革領域研究 (A) (超秩序構造科学) (21H05569)、基盤研究 (C) (22K12662)、JST CREST (JPMJCR1861) およびドイツ DFG メルカトルフェロー

シップ (FOR2824) に謝意を表したい。

参考文献

- 1) S. Hosokawa *et al.*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, 120 (1997).
- 2) Y. Katayama *et al.*: J. Syn. Rad. **5**, 1023 (1998).
- 3) International Tables for Crystallography, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999).
- 4) D. T. Cromer: J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 5) S. Sasaki: KEK Report 1989, (Nat. Lab. High Energy Phys., Tsukuba, 1989), p. 1.
- 6) P. Bondot: Acta Cryst. **30**, 470 (1974).
- 7) Y. Waseda and S. Tamaki: Philos. Mag. **32**, 951 (1975).
- 8) Y. Waseda and S. Tamaki: Z. Phys. B **23**, 315 (1976).
- 9) P. H. Fuoss *et al.*: Phys. Rev. Lett. **46**, 1537 (1981).
- 10) D. E. Sayer *et al.*: Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- 11) S. Hosokawa *et al.*: Z. Phys. Chem. **230**, 313 (2016).
- 12) S. Kohara *et al.*: Z. Phys. Chem. **230**, 339 (2016).
- 13) J. R. Stellhorn *et al.*: AIP Conf. Proc. **2054**, 00012 (2019).
- 14) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Mol. Simulat. **1**, 359 (1988).
- 15) N. Metropolis *et al.*: J. Phys. Chem. **21**, 1087 (1953).
- 16) O. Gereben *et al.*: J. Optoelectron. Adv. Mater. **9**, 3021 (2007).
- 17) O. Gereben and L. Pusztai: J. Comp. Chem. **33**, 2285 (2012).
- 18) Y. Waseda *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **12**, A195 (2000).
- 19) S. Hosokawa *et al.*: Eur. Phys. J. Special Topics **208**, 291 (2012).
- 20) 細川伸也: 固体物理 **57**, 35 (2022).
- 21) S. Hosokawa *et al.*: Phys. Rev. B **100**, 054204 (2019).
- 22) H. S. Chen: Mater. Sci. Eng. **23**, 151 (1976).
- 23) H. E. Fischer *et al.*: Appl. Phys. A **74**, S160 (2002).
- 24) S. Hosokawa *et al.*: Phys. Rev. B **80**, 174204 (2009).
- 25) S. Hosokawa *et al.*: Acta Mater. **55**, 3413 (2007).
- 26) P. F. Guan *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 175501 (2012).
- 27) G. Voronoi: J. Reine Angew. Math., **133**, 97 (1908).
- 28) Y. Hiraoka *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113**, 7035 (2016).
- 29) S. Hosokawa *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **555**, 120536 (2021).
- 30) S. Hosokawa *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **595**, 121868 (2022).

著者紹介



細川伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所 特任教授

E-mail: shhosokawa@kumamoto-u.ac.jp

専門: ランダム系の原子構造とダイナミクス

【略歴】

1955年香川県に生まれる。1985年京都大学大学院理学研究科博士後期課程単位取得退学, 広島大学総合科学部助手, 同理学部助教授, マールブルグ大学研究員, 広島工業大学工学部助教授, 教授, 熊本大学大学院先端科学研究部教授を経て, 2021年現職に至る。

Basis in structural studies on glasses by diffraction experiments

Shinya HOSOKAWA Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University
2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555

Abstract This review article starts basic knowledges of x-rays, and describes the principles of x-ray scattering by emphasizing anomalous effects up through the analysis on non-crystalline materials. Then that continues to explain problems and the corresponding solutions of anomalous x-ray scattering techniques, which are powerful to investigate partial structures of glasses, and introduces the present status of partial structural analysis by using reverse Monte Carlo modeling including neutron diffraction data. Finally, an example is introduced on a Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glasses having a good glass-forming ability.