

## X線回折のハローって何？

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

尾原 幸治

### Halo in X-ray Diffraction

Koji Ohara

Japan Synchrotron Radiation Research Institute Research & Utilization Division

ガラスの中の原子配列は結晶のように規則的ではなく、ランダムであることは知られているであろう。そのようなガラスにX線を照射すると、図1(a)へ示すような光輪が見える。結晶の場合、規則的な原子配列に由来するはっきりとした環状の回折像（デバイーシェラー環）が観測され（図1(b)）、このような差が、ガラスのX線回折をハロー（haloは光輪の意）と呼ぶ由縁である、と筆者は理解している。もちろん、このハローなX線回折像はガラスを構成する原子配列を反映している。ガラスは現在、液晶テレビやスマートフォンなど、電子機器の重要な部材となっている例もたくさんあり、今なお新しい分野で使われるべく、高機能化のための開発も進んでいる。新しいガラスを開発していく上で、ガラスの「ランダムな構造」における原子配列と機能発現の関係を理解することはキーテクノロジーの推進に直結する重要な研究テーマとなりつつある。本稿では、ハローなX線回折からガラスのランダムな構造の特徴をどのように理解するかについて述べる。

ガラスのランダムな構造は、長距離にわたる

規則正しい周期性（長距離秩序）を消失した短距離秩序によって特徴づけられる。その特徴は先ほどのX線回折像を1次元化することで明らかになる。図1(c)へGeO<sub>2</sub>の結晶とガラスのX線回折を1次元で測定した結果を示す。結晶の場合、長距離秩序に対応した不連続な鋭いピークからなるX線回折パターンが得られる。一方、ガラスの場合、長距離秩序が消失し、「短距離秩序のみから特徴づけられる、非常にハロー（連続的）なX線回折パターン」が観測される。このハローなX線回折のピークは同じスケールで比較した場合、結晶の1/10以下である。

ハローなX線回折パターンにはガラスの原子配列に関する情報が含まれているものの、周期性に基づく結晶で確立された構造解析手法は適用できない。そこで、このような長距離にわたる規則正しい周期性を持たないガラスの原子配列は、一般に二体分布関数  $g(r)$  : atomic pair distribution function (PDF) と呼ばれる手法にて解析される。このPDFはハローなX線回折パターンを精度よく測定しそれをフーリエ変換することで得られ、ガラスの原子配列について原点にある原子から距離  $r$  の位置に別の原子が存在する確率を表したものである（図2参照）。PDFを解析することで得られるデータのピークからは「原子の相対位置」を、そして

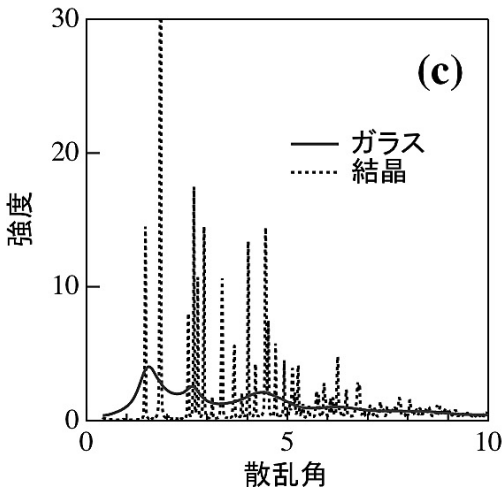
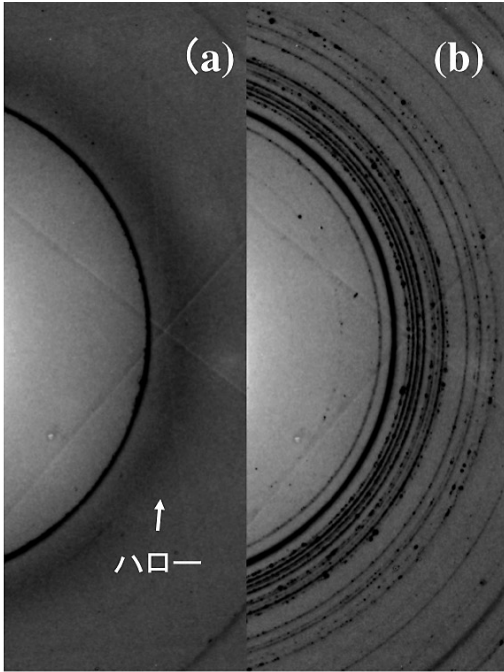


図1 (a)ガラスのハローなX線回折像, (b)典型的な結晶のX線回折像, (c)GeO<sub>2</sub>ガラスとGeO<sub>2</sub>結晶の1次元化したX線回折パターン

そのピーク下の面積からは「配位数」を実験的に求めることができる。平均原子数密度を  $\rho_0$  として、 $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  によって与えられる動径分布関数  $RDF(r)$ : radial distribution function や、長距離相関がわかりやすい、 $4\pi r \rho_0 (g(r) - 1)$  によって与えられる拡張二体分布関数  $G$

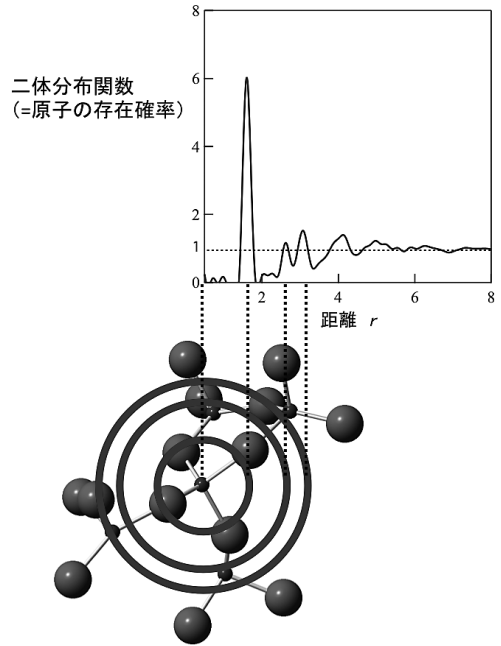


図2 二体分布関数 (PDF) の概念図

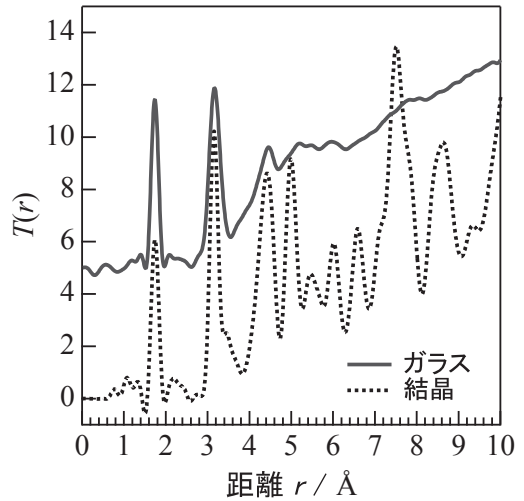


図3 GeO<sub>2</sub>ガラスと結晶の全相関関数  $T(r)$

( $r$ ): pair distribution function, あるいは  $4\pi r \rho_0 g(r)$  によって与えられる全相関関数  $T(r)$ : total correlation function のような表記もあり、解析目的に合わせて研究者たちはそれらを使い分ける。図3へGeO<sub>2</sub>ガラスと結晶の  $T(r)$  を示す。例えば、ピークが存在する距離では、平均数密度以上の原子が存在していると解釈さ

れる。一方、谷が存在する場合は、その距離に何らかの理由で原子が存在しにくい状態であると言える。GeO<sub>2</sub>のガラスと結晶の $T(r)$ を比較すると、最近接距離の原子配列は非常に似ているものの、4Åを超えるとガラスにはピークがなくなっていくことがわかる。ハローなX線回折パターンを示すガラスの構造解析は非常に困難に思えるが、回折データを精度よく測定し、実空間における構造情報を表すPDFを求めることにより、明瞭で詳細な議論が可能となる。なお、PDFは測定した回折データを規格化して得た構造因子 $S(Q)$ を次式によってフーリエ変換することで得られる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ$$

上式において、 $Q$ は散乱ベクトルであり、回折実験における散乱角 $2\theta$ 、X線の波長 $\lambda$ から下記の関係によって与えられる。

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

PDFの導出において、理論的には積分領域は、 $-\infty \rightarrow +\infty$ となるが、実験的に無限大の散乱ベクトル領域まで回折データを測定することは不可能である。そこで、解析上は有限の $Q_{\min}$ と $Q_{\max}$ の積分範囲においてフーリエ変換を行う。上式からわかるように、限られた散乱角で

広い $Q_{\max}$ に到達するためには、波長の短いX線すなわち高エネルギーX線が必要となる。筆者の職場である大型放射光施設SPring-8のBL04B2ビームラインでは高エネルギー・高強度なX線を利用する事が可能であり、高精度なハローのX線回折を測定することができる。もしご興味があれば一度足をお運びいただきたい。

ここへ述べたことの詳細に関する書物は数多くある[1-4]。ご興味のある方は是非そちらを参照されたい。最後に本稿を執筆するにあたりご協力をいただいた、物質・材料研究機構小原真司主幹研究員、弘前大学理工学部増野敦信准教授、京都大学原子炉実験所小野寺陽平助教にこの場を借りてお礼申し上げる。

#### 参考文献

- [1] 早稲田嘉夫, 松原英一郎著, “X線構造解析原子の配列を決める”, 内田老鶴圃 (1998).
- [2] 日本化学会編, “物質の基礎Ⅲ回折”, 丸善株式会社 (2006).
- [3] 福永俊晴, “中性子・X線を用いた無秩序系の構造解析”, 日本金属学会セミナー・テキスト, 丸善株式会社, 107-123 (1997).
- [4] 社本真一, 鈴谷賢太郎, 神山 崇, 樹神克明, 大友季哉, 福永俊晴, “パルス中性子を用いた構造解析の最前線”, プラズマ・核融合学会, 84 (6), 323-332 (2008).