

ガラス・液体・アモルファス材料の回折パターンの理解

¹物質・材料研究機構 (NIMS) 先端材料解析研究拠点 シンクロトロンX線グループ,
²NIMS 情報統合型物質・材料研究拠点 トポロジカル解析グループ, ³JST さきがけ, ⁴京都大学 原子炉実験所,
⁵琉球大学 理学部, ⁶弘前大学 理工学部, ⁷東京大学 生産技術研究所, ⁸NIMS 構造材料研究拠点

小原 真司^{1,2,3}, 小野寺 陽平^{4,2}, 田原 周太^{5,2},
増野 敦信^{6,2}, 井上 博之⁷, 土谷 浩一⁸, 坂田 修身¹

Unraveling diffraction from glass, liquid, and amorphous materials

S. Kohara^{1,2}, Y. Onodera^{3,1}, S. Tahara^{4,1}, A. Masuno^{5,1}, H. Inoue⁶, K. Tsuchiya¹, O. Sakata¹

¹National Institute for Materials Science, ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency,
³Kyoto University, ⁴University of the Ryukyus, ⁵Hirosaki University, ⁶The University of Tokyo

1. はじめに

ガラス・液体・アモルファスといったいわゆる非晶質材料は結晶のような長周期構造を有さないことから、その回折パターンはブロードなハローパターンを示し、結晶の空間群や格子定数のような記述子が存在しない。したがって、その回折パターンから原子の位置を一意的に決定することができず、規格化されたパターンをフーリエ変換することより得られる実空間関数から二体相関として、原子間距離、配位数といった平均化された情報を抽出することが唯一行えることである。このことが原因で非晶質材料の構造解析は大きく立ち後れてきたが、二体相関で議論する限りは大型放射光施設 SPring-8 や大強度陽子加速器施設 J-PARC といった先

端量子ビーム実験施設が誕生した今も変わらない問題である。近年では、電子回折の進化¹⁾、計算機シミュレーションや最先端数学理論との連携²⁾により、平均化された二体相関に潜んだ非晶質材料の特徴的な構造抽出に成功した例が報告されている³⁻⁷⁾。また、最先端の量子ビーム実験施設の登場により、質の高い非晶質材料の回折データがハイスループットで計測できるようになった。本稿では、様々な非晶質材料の回折パターンを系統的に解釈することを試み、ガラス・液体・アモルファス材料の回折パターンに現れるピークの意味について考える。

2. シリカガラスの回折ピークの理解

非晶質材料のなかで、これまでもっとも幅広く構造の研究がなされたのは、典型的なガラス形成物質であるシリカ (SiO₂) ガラスであろう。シリカガラスでは SiO₄ 四面体が O を頂点共有することによりネットワーク構造を作ることが知られている。このネットワーク構造に起因するシリカガラスの中距離構造という概念とシリ

〒 679-5148

兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

TEL 0791-58-0223

FAX 0791-58-0223

E-mail: KOHARA.Shinji@nims.go.jp

カガラスの回折パターンのもっとも低角に現れる比較的鋭い回折ピーク (first sharp diffraction peak (FSDP)) の関係は 1980 年代後半から 1990 年代前半に Price⁸⁾ や Elliott⁹⁾ らにより議論がなされてきた。その概略は千葉と竹中により解説されている¹⁰⁾ が、本稿では構造モデリングに基づいて得られたガラスの 3 次元構造を解析することにより、既存の報告をさらに一歩進めた解釈を試みてみる。

図 1 に、中性子回折 (左上、破線)、X 線回折 (右上、破線) から得られたシリカガラスの構造因子 $S^{N,X}(Q)$ と古典分子動力学 (MD) 計算と逆モンテカルロ (RMC)¹¹⁾ モデリングを併用した RMC-MD モデリングから得られた計算値 (上実線) およびその部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ に中性子の重みを乗じたデータ (左下) と X 線の重みを乗じたデータ (右下) を示す。各部分構造因子の重みは、

$$S^X(Q) = 0.218 S_{SiSi}(Q) + 0.498 S_{SiO}(Q) + 0.284 S_{OO}(Q) \quad (1)$$

$$S^N(Q) = 0.069 S_{SiSi}(Q) + 0.388 S_{SiO}(Q) + 0.543 S_{OO}(Q) \quad (2)$$

で表される¹²⁾。X 線の場合は原子散乱因子の Q 依存性があることから、重みを定数で表すことができないため、式 (1) では原子番号を用いて計算した。これより X 線が原子番号の大きい Si に敏感であるのに対し、中性子は O に敏感であることが分かる。

シリカガラスの中性子回折から得られた構造因子 $S^N(Q)$ には Q_1 (FSDP), Q_2 (principal peak, PP¹³⁾), Q_3 という 3 つのピークが現れることが知られている。一方、X 線回折から得られた構造因子 $S^X(Q)$ には Q_2 は観測されないが、これは Si-O の部分構造因子 $S_{SiO}(Q)$ が PP のピーク位置で負のピークを持つことに起因する。AX₂ ガラス系において PP が負のピークになるのは Si と O の結合の手の数の違いによる空隙¹⁴⁾ の生成を象徴しており、原子の充填率が高く、かつ均一な金属ガラスには見られない特徴である (一部、化学的秩序がある金属ガラスに

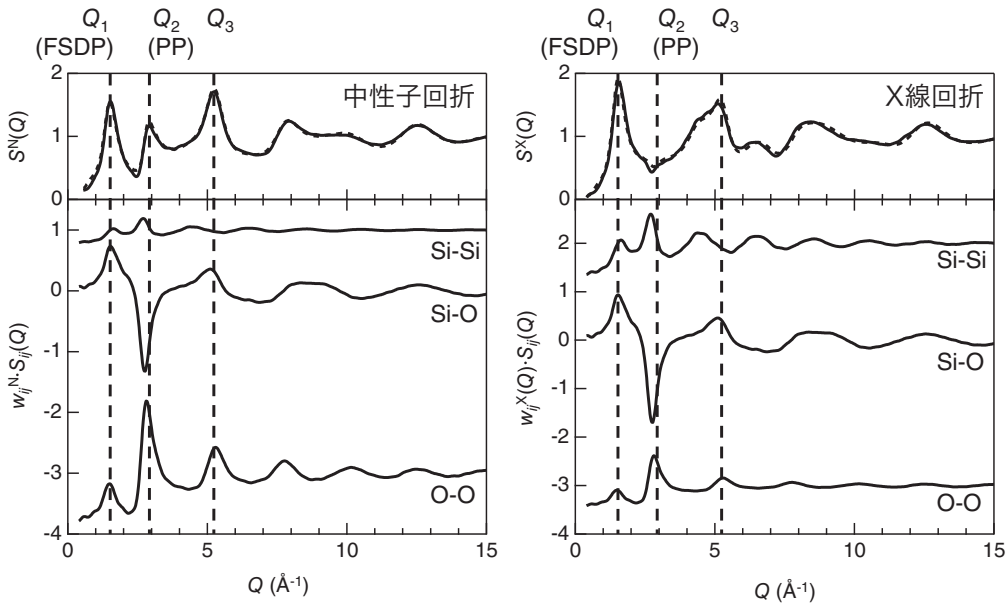


図 1 中性子回折、X 線回折から得られたシリカガラスの構造因子 $S^{N,X}(Q)$ と RMC-MD モデリングから得られた構造因子 $S^{N,X}(Q)$ および X 線および中性子の重みが乗じられた部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ 。 w_i^N : 中性子の重み、 $w_i^X(Q)$: X 線の重み

はPPは観測される)。一方、中性子はO-O相関に敏感であることから、中性子回折のデータにはO-Oの正のピークに起因するPPが観測される。つまりPPはOの充填率¹⁵⁾を示していると言える。

図2にRMCモデリングから得られた中性子回折とX線回折の構造因子 $S^{N,X}(Q)$ を忠実に再現する構造モデルから抽出したシリカガラスの3次元構造を示す。ここでは、シミュレーションボックスの厚みを約9Åにスライスした3次元構造において、ネットワークを形成している原子のみを表示している。シリカガラスのX線の $S^X(Q)$ のFSDPを解析することにより、

周期： $2\pi/Q_{\text{FSDP}} \sim 4\text{Å}$ (図2の太線間の距離)
 相関長： $2\pi/dQ_{\text{FSDP}} \sim 10\text{Å}$ (図2の灰色の領域内の矢印で示された距離)

と見積もられ、この空隙越しにそろった面がFSDPの起源となる中距離構造と解釈されている¹⁶⁻¹⁸⁾。一方、Salmonらのシリカガラスの室温における高圧中性子回折実験データによると、圧力が上がりガラスの中の空隙量が減少することによりFSDPのピーク位置は密度の増加を反映し、高い散乱ベクトル Q 方向にシフトしかつブロードになる。一方で、PPはこれとは逆にふるまい SiO_4 四面体の頂点を占めるOの充填率を反映してシャープになる¹⁹⁾。シリカガラスと密度がほぼ等しいクリストバライトは SiO_4 四面体6つで構成された6員環のみを持つが、シリカガラスには6員環が支配的であるものの6員環以外のリングが広く分布していること^{12,14)}を考慮すると、たとえば、図2の点線の○で囲ったような4.5員環内のO原子のパッキングが向上していることがPPが鋭くなる原因だと考えられる。

3. 他のアモルファス、ガラス、液体の回折ピークの理解

AX_2 ガラス以外の金属ガラスや単原子アモ

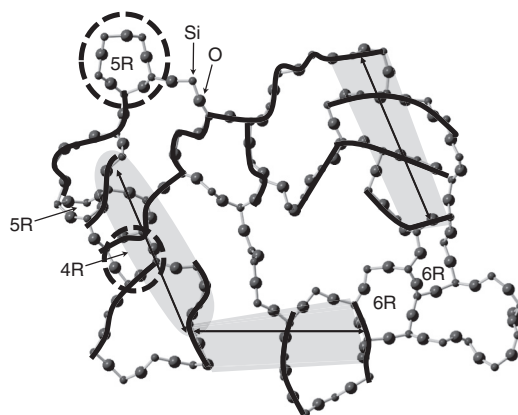


図2 RMC-MDモデリングより得られたシリカガラスの3次元構造。シミュレーションボックスの厚みを約9Åにスライスした3次元構造において、ネットワークを形成している原子のみ表示している。R: リング (員環)

ルファス、単原子液体、分子性液体の回折パターンの理解を試みる。千葉と竹中の解説記事でも指摘されているように¹⁰⁾、回折パターンのもっとも低角に現れる回折ピークを安易にFSDPと命名するべきではない。また、FSDPが中距離構造の指標であり、ガラスのユニバーサルな特徴であると考えられるよりも、体系的に理解する必要がある。図3に液体 $\text{Hg}^{20)}$ 、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ガラス、アモルファス $\text{Si}^{21)}$ 、 SiO_2 ガラス、液体 $\text{CCl}_4^{22)}$ の構造因子 $S(Q)$ を示す。横軸は原子サイズの差の影響を除くために、 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた実空間関数に現れる第一相関距離 $d(\text{Å})$ で規格化されている。この図より言えることは、Elliottが指摘しているようにシリカガラスと CCl_4 液体にはFSDP、PP、 Q_3 が存在していること⁹⁾である。これら両者の特徴は四面体が疎に分布していることである。一方、アモルファスSiは SiSi_4 なる(シリコンは四面体の中心でもあり頂点でもある)四面体が網目状に分布していることから、シリカガラスに存在するような空隙が存在しないためFSDPを示さないと考えられる。しかしながら、平均配位数は4と $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ガラスや液体Hg

の平均配位数 (12~13) に比べてはるかに小さいことから, PP は化学結合の象徴であると言える。また, CCl_4 液体の PP は2つに分離しているが, CCl_4 四面体をランダムに分布させた構造から計算した構造因子では分離しないことから, CCl_4 四面体の配向相関^{23, 24)} によるものと結論付けられる。このように, PP は FSDP を示す物質ほど疎ではなく金属ガラスほど密でない場合に現れると考えられる。最後に Q_3 について考えてみるが, これは二体相関を考慮すれば現れるピークである。液体 Hg の RMC モデリングを X 線の構造因子 $S^X(Q)$ をフーリエ変換して得られた二体分布関数 $g^X(r)$ の第一ピークのみに対して行えば, 図3に示すようにほぼ実験から得られた $S(Q)$ を再現することができる。つまり, わずか 4 \AA までの二体の構造情報を与えれば現れるピークであることから, 金属ガラスの Q_3 を FSDP と命名して中距離構造と関連付ける²⁵⁾ のは誤りである。 Q_3 を英語で intrinsic scattering peak (ISP) と呼ぶのがふさ

わしいかも知れない。

4. おわりに

ガラス・液体・アモルファス物質に現れる回折パターンのピークの解釈は立ち後れてきたが, 最先端の量子ビーム実験施設の登場により, 実験的に得られる回折データの量・質ともに向上し, 系統的な解釈ができるようになった。これまでの検討から, 回折パターンに現れる FSDP (Q_1), PP (Q_2) は二体を越えた相関により現れるものであることから回折であると考えて差し支えない。一方, Q_3 は二体相関を考慮すると現れるピークであることから, 散乱と考えるべきであろう。また, Q_3 と中距離構造を結びつけるのは誤りであり, 現段階では FSDP と関連づけた中距離構造の議論ができるのは多面体が疎に分布した系に限定することが賢明である。冒頭で述べたとおり, 近年では構造モデリング技術が発達していることから, 今後は, 構造モデリングから得られた3次元構造のリン

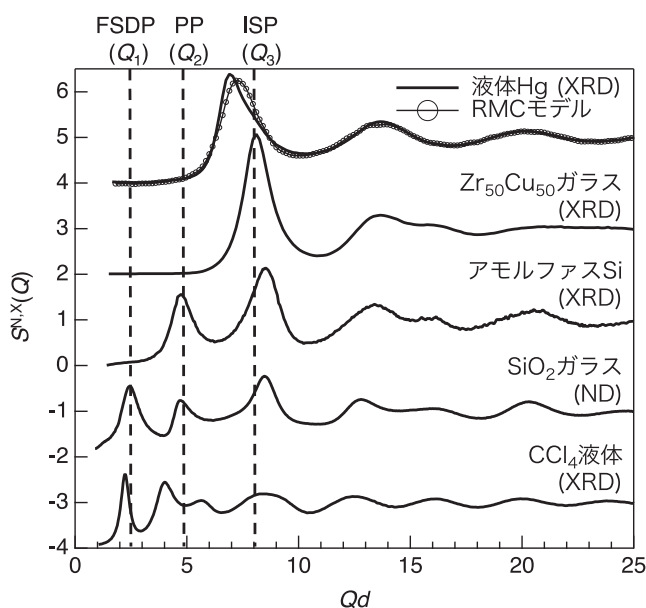


図3 液体 Hg²⁰⁾, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ガラス, アモルファス Si²¹⁾, SiO_2 ガラス, 液体 CCl_4 ²²⁾ の構造因子 $S(Q)$ および RMC モデリングより得られた液体 Hg の $S(Q)$ 。横軸は原子サイズの差の影響を規格化するために, $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた実空間関数に現れる第一相関距離 $d(\text{\AA})$ で規格化されている。XRD: X 線回折, ND: 中性子回折

グ、チェーン、空隙、トポロジーといった特徴に基づいた分類を行う必要がある。とくに、平岡、中村らにより開発された先端数学理論に基づいたパーシステントホモロジー解析²⁾は、第一近接距離の定義なしにパラメーターフリーでトポロジーに関する情報が得られる有用なツールである。今後、回折パターンとリング、チェーン、空隙、トポロジーにより非晶質材料の体系的な理解が進むことを期待する。

5. 謝辞

本稿で紹介させていただいた研究成果の一部はJST さきがけ「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築(JPMJPR 15 N 4)」および「国立研究開発法人科学技術振興機構 イノベーションハブ構築支援事業」の支援を受け遂行した。本稿執筆においては、高エネルギー加速器研究機構 大友季哉氏、日本原子力研究所 J-PARC センターの鈴谷賢太郎氏、山形大学臼杵 毅氏、東北大学 材料科学高等研究所 平田秋彦氏から多大なご助言をいただいた。ここに深く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 平田秋彦, 陳明偉, *顕微鏡*, 50, 111 (2015).
- 2) Y. Hiraoka, T. Nakamura *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 7035 (2015).
- 3) P. Wochner *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106, 11511 (2009).
- 4) A. Hirata *et al.*, *Nat. Commun.*, 7, 11591 (2016).
- 5) S. Kohara and P. S. Salmon, *Adv. Phys. X*, 1, 640 (2016).
- 6) Y. Onodera *et al.*, *Nat. Commun.*, 8, 15449 (2017).
- 7) S. Kohara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125, 799 (2017).
- 8) D. L. Price *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, L 1069 (1988).
- 9) S. R. Elliott, *Nature*, 354, 445 (1991).
- 10) 千葉文野, 竹中幹人, *日本結晶学会誌*, 58, 48 (2016).
- 11) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, 1, 359 (1988).
- 12) S. Kohara and K. Suzuya, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, S 77 (2005).

- 13) Q_2 の呼び方は様々であるが、ここでは P. S. Salmon *et al.*, *Nature*, 435, 75 (2005). で使われている "Principal peak" と呼ぶことにする。
- 14) S. Kohara *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108, 14780 (2011).
- 15) A. Zeidler, P. S. Salmon and L. B. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 111, 10045 (2014).
- 16) D. L. Price *et al.*, *Phys. Rev. B*, 55, 11249 (1997).
- 17) Q. Mei, C.J. Benmore, S. Sen, R. Sharma and J. Yargar, *Phys. Rev. B*, 78, 144204 (2008).
- 18) A. C. Wright, *Phys. Chem. Glasses*, 49, 103 (2008).
- 19) A. Zeidler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 113, 135501 (2014).
- 20) S. Kohara *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 506101 (2007).
- 21) K. Laaziri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 3460 (1999).
- 22) H. Morita, S. Kohara and T. Usuki, *J. Mol. Liq.*, 147, 182 (2009).
- 23) M. Misawa, *J. Chem. Phys.*, 91, 5648 (1989).
- 24) S. Pothoczket *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 130, 064503 (2009).
- 25) D. Ma, A. D. Stoica and X.-L. Wang, *Nat. Mater.*, 8, 30 (2008).